

RESUM

L'objectiu d'aquest projecte és trobar una solució que permeti reduir l'impacte en el medi dels corrents salobres procedents del procés de dessalinització. Pretén estudiar la possibilitat de recuperar, valoritzar i reutilitzar alguns dels components que constitueixen aquests corrents de rebuig.

Per aquest motiu, s'estudia l'ús de l'electrodiàlisi amb membranes bipolars (EDMB) per tal d'aconseguir la conversió dels concentrats procedents del procés d'osmosi inversa (OI) i/o d'electrodiàlisi reversible (EDR) en corrents mixts d'àcids i bases.

El projecte consisteix en la posada en funcionament d'una planta pilot d'EDMB, que permeti tractar dissolucions de NaCl que reproduïen els corrents salobres de refús procedents d'OI i d'EDR. A partir de la planificació experimental, es duen a terme una sèrie d'experiments que permeten determinar les condicions òptimes de funcionament quant a voltatge, densitat de corrent i concentració dels corrents inicials.

La determinació de les concentracions de les dissolucions obtingudes en la planta mitjançant diferents mètodes d'anàlisi (mètodes electroquímics, cromatografia iònica i anàlisi volumètrica), permet afirmar que l'EDMB és una tècnica vàlida per emprar-se en el procés de dessalinització d'aigües salobres.

Els resultats obtinguts palesen quins factors influeixen en el resultat final del procés, de tal manera que, modificant-los, es pot obtenir una màxima concentració final de les dissolucions àcida i bàsica. Així doncs, s'ha vist que la concentració inicial de sal, així com el valor de la densitat de corrent i el voltatge, influeixen en les concentracions finals obtingudes. S'ha observat que a major concentració inicial de sal i major densitat de corrent i de voltatge, la concentració de les dissolucions àcida i bàsica obtingudes al final del procés també són majors. Alhora, s'ha observat la no influència de les concentracions inicials d'àcid i de base en el resultat del procés.

Finalment, l'aplicació d'un model matemàtic permet determinar les condicions òptimes de funcionament de la planta, per tal que el consum energètic sigui el mínim. S'ha determinat el punt òptim de funcionament de la planta i el mínim consum, de 1,7kWh/kg NaOH. Aquest consum es correspon a una concentració inicial de NaCl de 126 g/L i 0,25M d'HCl i de NaOH.

SUMARI

RESUM.....	1
SUMARI	3
1. GLOSSARI.....	5
2. PREFACI	7
2.1. Origen del projecte.....	7
2.2. Motivació.....	7
3. INTRODUCCIÓ.....	9
3.1. Objectiu del projecte.....	9
3.2. Abast del projecte	9
4. ESTAT DE L'ART	11
4.1. Introducció	11
4.2. Fonaments del procés EDMB	14
4.3. Configuració de la cel·la	18
4.4. Descripció de la unitat EDMB.....	20
4.5. Mode d'operació	21
4.6. Aplicacions.....	22
5. METODOLOGIA.....	25
5.1. Planta pilot	25
5.1.1. Cel·la d'electrodiàlisi	26
5.1.2. Unitats de bombeig de la planta pilot.....	29
5.2. Procediment experimental: producció d'àcid i base.....	32
5.2.1. Planificació dels experiments	32
5.2.2. Preparació de les dissolucions inicials.....	33
5.2.3. Posada en marxa de la planta pilot d'EDMB	35
5.3. Procediments d'anàlisi química de les mostres	38
5.3.1. Mètodes electroquímics.....	39
5.3.2. Cromatografia iònica	43

5.3.3.	Valoració àcid-base o anàlisi volumètrica	50
6.	ANÀLISI DELS RESULTATS	53
6.1.	Determinació de la concentració a partir de la conductivitat.....	53
6.2.	Determinació de la concentració a partir de la Cl	58
6.3.	Determinació de la concentració a partir de la valoració	60
6.4.	Comparativa dels resultats	61
6.5.	Balanços de matèria	67
6.6.	Influència del voltatge i de la densitat de corrent.....	68
6.7.	Influència de la concentració inicial d'àcid i de base	70
6.8.	Influència de la concentració inicial de sal	71
6.9.	Consum energètic.....	72
7.	COST DEL PROJECTE.....	77
7.1.	Recursos materials.....	77
7.2.	Recursos humans.....	79
7.3.	Cost total	80
8.	PLANIFICACIÓ	81
9.	IMPACTE MEDIAMBIENTAL	83
9.1.	Descripció general del projecte	83
9.2.	Descripció del medi	83
9.3.	Identificació i valoració dels impactes sobre el medi.....	83
9.3.1.	Criteris d'avaluació	83
9.3.2.	Identificació d'impactes. Llista d'activitats.....	84
9.3.3.	Impactes ambientals potencials	85
9.3.4.	Valoració dels impactes.....	87
9.	CONCLUSIONS	89
10.	BIBLIOGRAFIA	91
10.1.	Referències bibliogràfiques	91
10.2.	Bibliografia complementària	93

1. GLOSSARI

Variable	Descripció
C	Concentració
CI	Cromatografia iònica
ED	Electrodiàlisi
EDMB	Electrodiàlisi amb membranes bipolars
EDR	Electrodiàlisi reversible
H ⁺	Protons
HCl	Àcid clorhídric
HX	Dissolució àcida
IA	Impacte ambiental
M	Concentració molar
M ⁺	Cations
MBP	Membrana bipolar
MIA	Membrana d'intercanvi aniònic
MIC	Membrana d'intercanvi catiònic
MOH	Dissolució alcalina
MX	Dissolució salina
Na ₂ SO ₄	Sulfat de sodi
NaCl	Clorur de sodi
NaOH	Hidròxid de sodi
OH ⁻	Anions hidroxil
OI	Osmosi inversa

PM

Pes molecular

X⁻

Anions

K

Conductivitat elèctrica

ΔV

Diferència de potencial

2. PREFACI

2.1. Origen del projecte

Aquest projecte forma part de la línia de recerca en l'àmbit de la reducció de l'impacte en el medi produït pels processos de dessalinització. S'hi treballa des del Departament d'Enginyeria Química de l'ETSEIB (UPC). S'emmarca en el projecte finançat pel Ministeri d'Economia i Competitivitat espanyol, titulat *Integración de procesos de membrana, intercambio iónico y precipitación química para la valoración de concentrados de tratamientos de desalinización de aguas (ZERO DISCHARGE)*, amb referència CTQ2011-26799.

2.2. Motivació

L'aigua és essencial per a la vida. Per això, garantir el subministrament adequat d'aigua neta i fresca és fonamental per a la salut de la humanitat, així com per al funcionament de la societat actual. També és conegut que l'aigua és el dissolvent universal, capaç de dissoldre una gran varietat de substàncies. Aquesta característica és de vital importància des del punt de vista biològic, ja que la majoria de reaccions bioquímiques només es produeixen en dissolucions aquoses. Així doncs, aquesta propietat possibilita les reaccions que es donen en el cos humà i en la resta d'éssers vius.

La quantitat d'aigua superficial d'elevada qualitat és limitada. A més, a aquest fet cal sumar-hi la pressió exercida pel creixement de la població, que ha contribuït al deteriorament d'aquestes aigües superficials com a resultat de l'activitat de la societat. Alhora, les regulacions han esdevingut més rigoroses pel que fa a la qualitat de l'aigua destinada al consum. És en aquest context que sorgeix la necessitat de realitzar tractaments de l'aigua abans del seu consum com a aigua potable.

L'aigua potable es pot obtenir, entre d'altres, a partir del procés de dessalinització d'aigua de mar i d'aigües salobres, dut a terme, de forma molt estesa, per tecnologies d'osmosi inversa (OI) i d'electrodiàlisi reversible (EDR). Aquestes tècniques, però, presenten l'inconvenient de generar un corrent de refús i, consegüentment, representen una font de contaminació per al medi. Aquest corrent de refús (salmorra o concentrat) es caracteritza per presentar una elevada concentració de sal, que oscil·la entre el 1 i el 3 %. Així doncs, sorgeix la necessitat de trobar una solució que permeti reduir el seu impacte en el medi. Una possible solució seria la recuperació, valorització i reutilització d'alguns dels components que constitueixen el corrent de refús.

3. INTRODUCCIÓ

3.1. Objectiu del projecte

L'objectiu principal d'aquest projecte és trobar una solució que permeti reduir l'impacte en el medi dels corrents salobres procedents del procés de dessalinització. Es pretén estudiar la possibilitat de recuperar, valoritzar i reutilitzar alguns dels components que constitueixen aquests corrents de rebuig.

Per aquest motiu, s'estudia la incorporació d'una cel·la d'electrodiàlisi amb membranes bipolars (EDMB) per tal d'aconseguir la conversió dels concentrats procedents del procés d'osmosi inversa (OI) i/o d'electrodiàlisi reversible (EDR) en corrents mixts d'àcids i bases.

3.2. Abast del projecte

L'abast del projecte inclou la posada en funcionament d'una planta pilot d'EDMB, la caracterització dels productes generats (dissolucions salobres de NaCl, dissolució d'elèctrode, àcids i bases) mitjançant diverses tècniques d'anàlisi (mètodes electroquímics, cromatografia iònica i anàlisi volumètrica) i el tractament dels resultats obtinguts per tal de poder estudiar la viabilitat de la seva aplicació en el procés de dessalinització d'aigües salobres. Les dissolucions de sal emprades a la planta pilot són preparades al laboratori amb sal sintètica, únicament de NaCl.

Ahora que s'estableix l'abast del projecte, cal remarcar aquells aspectes que, malgrat estar relacionats amb el tema, no formaran part del projecte. Així doncs, s'ha establert que tant l'estudi de la variació del pH del corrent de sal, com l'evolució de les temperatures dels quatre corrents al llarg de l'experimentació queden fora de l'abast del projecte. De la mateixa manera, no es treballa amb mostres d'aigua salobre obtingudes d'un procés real i s'exclou el treball amb sals diferents de NaCl.

4. ESTAT DE L'ART

4.1. Introducció

Un dels factors essencials en el desenvolupament dels assentaments humans ha estat assegurar i mantenir un subministrament adequat d'aigua. Les primeres comunitats es van centrar, principalment, en la quantitat d'aigua disponible. El creixement de la població mundial, la urbanització de la costa i de les zones àrides, l'escassetat de fonts d'aigua dolça, així com la creixent contaminació dels subministraments d'aquest tipus d'aigua, han conduït a la reducció de la quantitat i al deteriorament de la qualitat de l'aigua disponible. Alhora, l'administració ha aplicat normatives molt més rigoroses quant a la qualitat de l'aigua, les capacitats analítiques per a la detecció de contaminants han esdevingut més sensibles, i els consumidors s'han tornat més selectius amb la seva qualitat. De fet, la majoria d'aigua provinent de fonts diverses requereixen d'un tractament previ abans de ser potables per al seu consum.

El tractament de l'aigua es pot definir com aquell procés que permet aconseguir en l'aigua una qualitat que compleixi els objectius específics o la normativa establerta per a l'usuari final o per a una comunitat, a través dels seu organismes reguladors.

Els fets exposats anteriorment han conduït a una major dependència dels oceans i a subministraments de menor qualitat (aigües subterrànies salobres, aigües residuals tractades...). La necessitat d'obtenir aigua potable a partir d'aquestes aigües salobres ha desencadenat el desenvolupament de tecnologies que permeten separar els ions de la dissolució aquosa. Algunes d'aquestes tecnologies són l'osmosi inversa (OI) i l'electrodiàlisi reversible (EDR).

La OI és un procés de membrana que permet separar els soluts dissolts en l'aigua. El corrent d'entrada es pressuritza i una part de l'aigua, anomenada permeat, passa a través de la membrana. En passar-hi, els soluts són refusats, de manera que el corrent d'entrada esdevé més concentrat. El permeat queda pràcticament lliure de soluts dissolts i a pressió atmosfèrica, mentre que l'aigua restant, el concentrat, surt per l'extrem més allunyat, aproximadament a la mateixa pressió d'entrada. Aquesta tecnologia s'empra per a diferents aplicacions, com ara dessalar aigua de mar i aigua subterrània salobre, reduir la duresa de l'aigua, eliminar la matèria orgànica natural amb l'objectiu de reduir la formació de subproductes de la desinfecció, per al tractament avançat, la reutilització de l'aigua potable i l'eliminació específica de contaminants.

L'ED és un procediment mitjançant el qual es poden extreure els ions dissolts en l'aigua al fer-la passar per una sèrie de membranes selectives a ions (unitat d'electrodiàlisi) amb l'ajuda d'una font de tensió. El dispositiu consisteix en una sèrie de cel·les constituïdes per membranes selectives a ions, de tal manera que a cada cel·la hi ha una membrana catiònica i una aniònica. La membrana d'intercanvi catiònic (MIC) té càrrega negativa, de manera que és permeable a cations. La membrana aniònica (MIA), en canvi, està carregada positivament, essent permeable a anions. El conjunt d'aquestes dues membranes iòniques, juntament amb els espaiadors que separen les membranes, constitueixen la part fonamental del sistema. Aquest grup d'elements rep el nom de parell de cèl·lula i permet la transferència de cations i d'anions de manera selectiva. El espaiadors, al seu torn, permeten la distribució de l'aigua a la superfície de les membranes. L'acumulació de parells de cèl·lula en paral·lel constitueixen el que es coneix com a pila de membranes. Així doncs, és possible emprar una cèl·lula d'ED per tal de tractar una dissolució salina concentrada. Per fer-ho, es fa circular la dissolució per la cèl·lula, de manera que en aplicar corrent elèctric, els anions i cations presents en el medi migren cap a l'ànode i el càtode respectivament, travessant les membranes aniòniques i catiòniques segons correspongui. Així, passen a formar part d'un electròlit més concentrat i s'obté, d'aquesta manera, aigua lliure de minerals. Alhora, però, es genera un corrent de concentrat. En la Figura 4.1. es pot observar l'esquema d'un sistema d'ED.

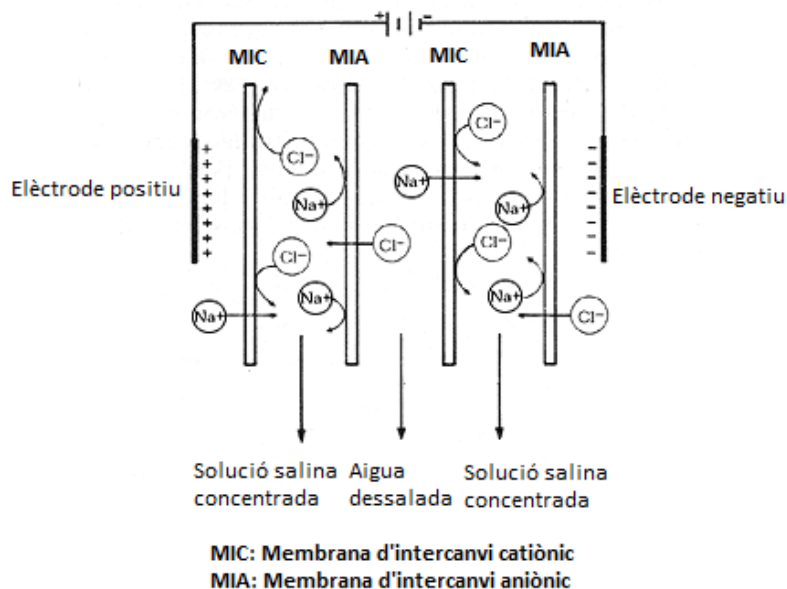


Figura 4.1 Esquema del procediment d'ED (Font: BIBLIOTECA DIGITAL. Técnicas de separación por membranas, 2014)

L'EDR es fonamenta en els mateixos principis bàsics que el procés estàndard d'ED. El sistema EDR empra la inversió de la polaritat elèctrica per tal de controlar, de manera continua, les incrustacions i

la brutícia de les membranes. La polaritat s'inverteix 4 o 5 vegades cada hora i es dona de forma automatitzada. El canvi de polaritat inverteix el moviment dels ions dins la pila de membranes, tal i com es pot veure en la Figura 4.2. D'aquesta manera, es controla l'embrutiment i la formació d'incrustacions.

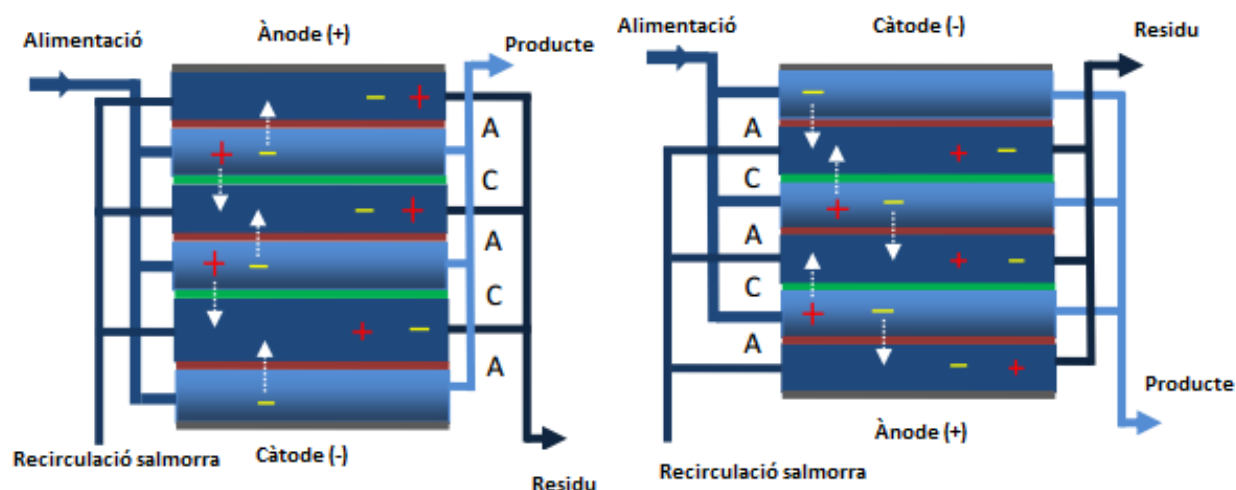


Figura 4.2. Esquema EDR (Font: TÉCNICAS DE SEPARACIÓN. Electrodialisis reversible, 2014)

Un cop s'ha produït el canvi de polaritat, els fluxos que ocupaven els compartiments desmineralitzats es converteixen en concentrats, mentre que els que ocupaven els compartiments de concentrat esdevenen desmineralitzats.

En els darrers anys, s'ha posat especial interès en la recuperació dels productes amb valor presents en el corrent de rebuig de les tècniques de dessalinització esmentades anteriorment. Per fer-ho, en les darreres dècades s'ha començat a aplicar l'electrodialisi amb membranes bipolars (EDMB). Es tracta d'una tecnologia de membranes capaç de produir àcids i bases a partir de les sals corresponents. Aquest procés es duu a terme en intercalar membranes monopolars d'intercanvi catiònic i aniònic, juntament amb membranes bipolars (MBP), i a l'aplicar-hi un gradient de potencial elèctric (ΔV).

L'EDMB s'ha aplicat o estudiat per a la química, el processat d'aliments, la indústria bioquímica i la protecció mediambiental. D'una banda, existeix una falta de reconeixement del paper que pot jugar aquesta tecnologia en l'ecologia i en el desenvolupament sostenible. De la mateixa manera, també es detecta una manca de reconeixement dels obstacles que han impedit posar-la en pràctica de manera estesa. D'altra banda, grups com Eurodia i Ameridia han estat capaços de demostrar que és possible

dissenyar unitats d'EDMB capaces de funcionar de forma contínua, fiable i amb una vida de la membrana llarga. Els seus estudis han demostrat, però, que sovint no es pot considerar l'EDMB com una única etapa d'un procés sinó que és necessari combinar aquesta tecnologia amb altres tècniques de separació, com ara l'electrodiàlisi convencional, la microfiltració de flux encreuat, les resines de bescanvi iònic... [Huang i Xu, 2006]

L'estudi de l'EDMB ha demostrat un ampli ventall d'aplicacions potencials. Algunes d'elles, fins i tot, han estat instal·lades en plantes comercials, com és el cas de la recuperació d'àcids orgànics dels processos de fermentació. D'altres, en canvi, només s'han aplicat en plantes pilot, com és el cas de la regeneració de les resines de bescanvi iònic, la producció d'àcids i bases minerals a partir de sals, o l'eliminació de SO_2 dels corrents de gas. [Ibáñez et al., 2013]

4.2. Fonaments del procés EDBM

L'EDMB es fonamenta en els mateixos principis de funcionament de l'ED convencional, i consta de les membranes d'intercanvi iònic habituals (MIC i MIA), a més de MBP, les quals condueixen a la hidròlisi de l'aigua en forma de protons H^+ i anions hidroxils OH^- [Badruzzaman et al., 2009; Sadrzadeh, 2008; Galama et al., 2014)].

Les membranes homopolars només permeten el pas a un tipus d'ió, cations o anions, segons si són MIC o MIA. Aquestes membranes són materials en forma de làmina, a través dels quals es dona un transport selectiu d'ions gràcies a l'aplicació d'una força impulsora, ja sigui en forma de camp elèctric o de gradient de concentració. La majoria de membranes són de naturalesa polimèrica, constituïdes per macromolècules reticulades que formen una estructura tridimensional. En aquesta xarxa reticulada, els grups funcionalitzats ionitzables s'absorbeixen per la matriu polimèrica i condueixen a la selectivitat de la membrana. Per exemple, les MIC contenen càrregues negatives fixes i cations mòbils que poden ser intercanviats per d'altres cations presents en una fase externa en contacte amb la membrana. Per tal d'equilibrar les càrregues, existeixen ions de càrrega oposada anomenats contraions, que acostumen a estar presents en la membrana en concentracions relativament elevades. Per tant, els encarregats de portar la major part del corrent elèctric a través de la membrana són els contraions. El procés de transport que es dona a la membrana de bescanvi catiònic es representa en la Figura 4.3. [Pabby et al., 2009; Tongwen, 2002]

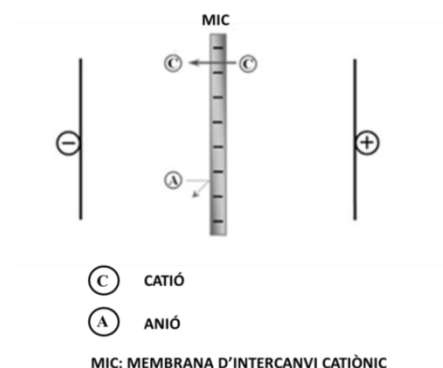


Figura 4.3. Esquema dels procés de transport d'ions a través de la MIC [Jiang et al., 2014]

Les càrregues fixes presents a la membrana repel·leixen els ions de mateixa càrrega (co-ions). Aquesta exclusió, que és conseqüència de la repulsió electrostàtica, rep el nom d'exclusió de Donnan. Val a dir, però, que la selectivitat de la membrana no és ideal i pot ser penetrada per una part d'electròlit, fet que cal prendre en consideració.

Pel que fa a les MBP, es tracta d'una composició de membranes constituïda per una membrana selectiva a cations, carregada negativament, i una membrana selectiva a anions, carregada positivament amb una regió de contacte entre elles. És aquesta zona interfacial que facilita la hidròlisi de l'aigua (Reacció 4.1).



La difusió de l'aigua per les dues bandes de la BPM permet la seva dissociació, sota l'aplicació d'un camp elèctric, per generar protons H^+ i ions hidroxil OH^- que migren des de la regió de contacte cap a les membranes d'intercanvi catiònic i aniònic de la BPM. Aquest procés de dissociació es representa esquemàticament en la Figura 4.4.

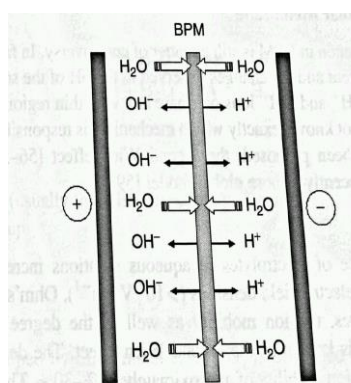


Figura 4.4. Esquema de dissociació de l'aigua en una MBP [Pabby et al., 2006]

La MBP acostuma a situar-se en el mig de la cel·la, que està connectada a dos elèctrodes situats a banda i banda i conté dissolució salina. La concentració salina de qualsevol sal que es trobi a la interfície de la MBP es pot reduir mitjançant un flux de corrent, en establir una diferència de potencial entre els dos elèctrodes. En aquesta situació, els cations migren en la direcció del corrent a través de la membrana catiònica i els anions segueixen la direcció oposada. Quan s'han reduït tots els ions continguts inicialment en la sal, el transport de la càrrega elèctrica a través de les membranes només es pot dur a terme per mitjà dels H^+ i dels OH^- . En aquest moment, els H^+ permeen a través del costat d'intercanvi catiònic de la MBP, donant lloc a HX en unir-se als ions X^- procedents de la solució MX de la MIA adjacent. De la mateixa manera, és possible produir MOH amb els OH^- provinents de la hidròlisi de l'aigua i els M^+ de la solució salina MX de la MIC adjacent. [Tongwen, 2002]

Assimilant la unitat d'electrodiàlisi amb membranes bipolars a un esquema de caixa negra, el procés queda resumit en la Figura 4.5.

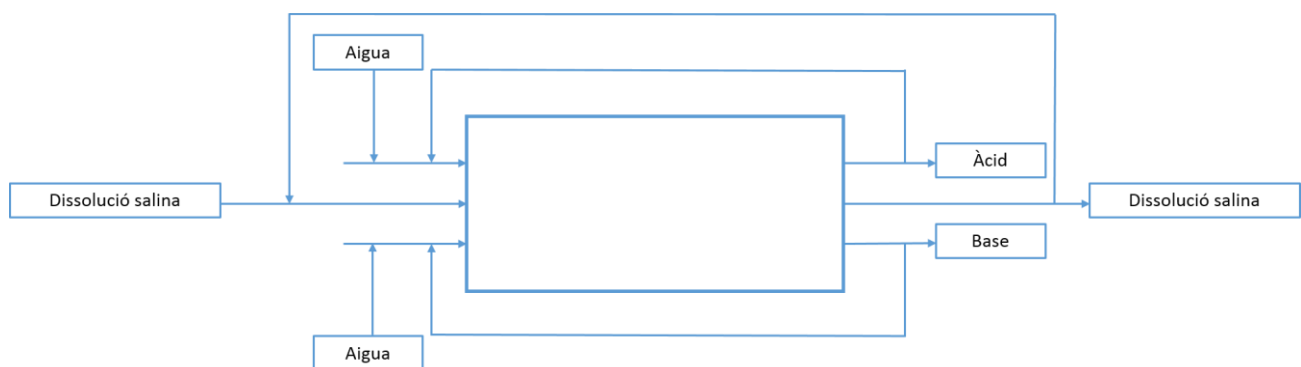
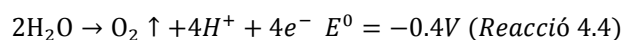
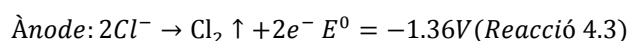
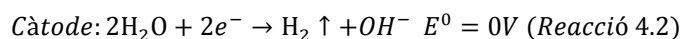


Figura 4.5. Esquema de la caixa negra

La principal diferència entre la hidròlisi de l'aigua en l'ED i en l'EDMB és el consum energètic de cadascun dels mètodes. El tractament de dissolucions salobres mitjançant el mètode convencional d'ED permet obtenir H^+ i OH^- . En l'ED, a més de la migració d'ions, en aplicar un potencial de corrent continua, es produeix un intercanvi d'electrons entre els elèctrodes. Al càtode es produeix la hidròlisi de l'aigua, de manera que es produeix OH^- , alhora que s'allibera hidrogen gas. En el cas de tenir una dissolució salina de NaCl, a l'ànode es forma clor gas, degut a que dos àtoms de clor cedeixen dos electrons. També es dona una reacció secundària, la semireacció d'oxidació de l'aigua. Es tracta d'una semireacció secundària molt minoritària ja que el seu potencial d'oxidació és sensiblement inferior en valor absolut al de la semireacció de formació del clor gas. Com a conseqüència s'allibera oxigen i es produeixen protons (Reaccions 4.2 i 4.3).



La meitat del consum energètic del procés es destina al sobrevoltatge necessari per a aquesta generació. La dissociació de l'aigua mitjançant l'EDMB presenta un avantatge fonamental respecte l'ED, i és que mitjançant l'EDMB no es generen aquests gasos, de manera que es redueix a la meitat el cost en energia elèctrica. [Pabby et al., 2009]

Una unitat d'EDMB, com ja s'ha dit anteriorment, i com es pot veure en la Figura 4.6, consta d'una MBP, una MIC i una MIA.

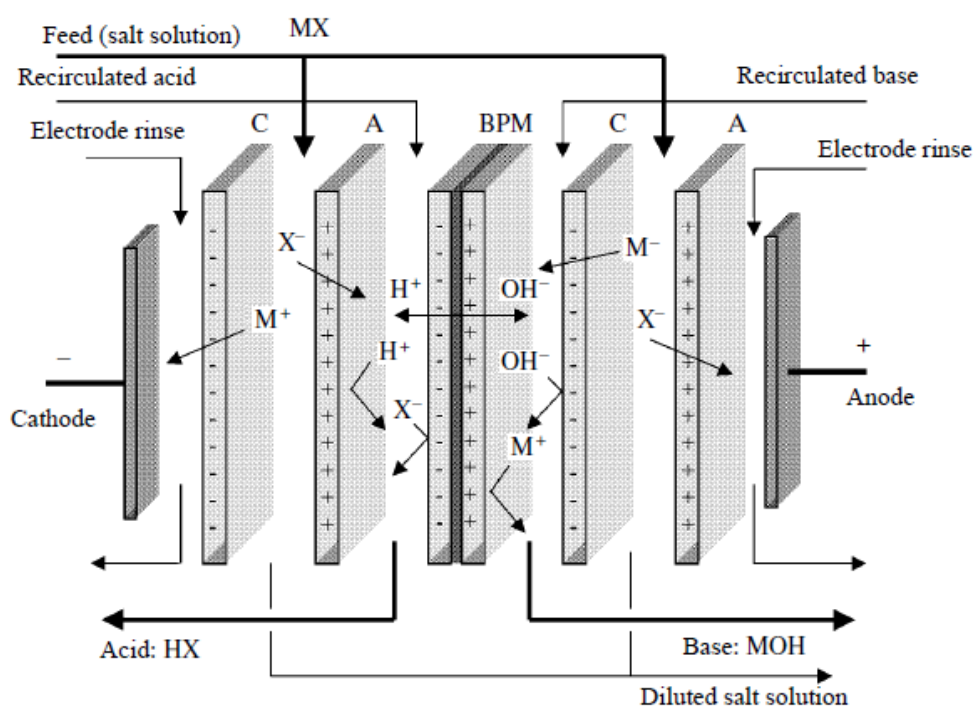


Figura 4.6. Conversió de la sal en àcid i base per mitjà de membranes bipolars [Xu, 2005]

Tal i com es pot observar en la Figura 4.6, es poden distingir diferents compartiments. Els principals compartiments són: el de l'alimentació, delimitat per les MIC i MIA; el compartiment bàsic, delimitat per la banda permeable aniònica de la MBP i per la MIC; i el compartiment àcid, delimitat per la MIA i la banda permeable catiònica de la MBP. El funcionament consisteix en la introducció d'una solució d'electròlit concentrat (MX) en el compartiment de l'alimentació. A l'interior de les MBP té lloc la

hidròlisi de l'aigua com a resultat de l'aplicació de corrent elèctric subministrat pels elèctrodes. Els H^+ formats es mouen cap al càtode, mentre que els OH^- ho fan cap a l'ànode. Alhora, i causat pel corrent elèctric, els cations M^+ es desplacen cap al càtode, travessant les membranes catòniques però no les anióniques. Així doncs, els M^+ queden retinguts en el compartiment bàsic. De forma similar, els anions X^- es mouen cap a l'ànode, de manera que són capaços de travessar les membranes anióniques però no les catòniques. En aquest cas, els anions X^- es retenen en el compartiment àcid. Com a resultat d'aquest procés, es formen la base MOH en el compartiment bàsic i l'àcid HX en el compartiment àcid (Reacció 4.5).



Val a dir que l'EDMB gaudeix d'una sèrie d'avantatges però també pateix de desavantatges. D'una banda, és considerada una de les tecnologies més prometedores i ha estat rellevant en el creixement de les indústries d'ED, a causa de la seva superioritat respecte l'ED convencional. Aquest fet es deu a la no generació de gasos, al baix cost de funcionament i d'instal·lació, a la necessitat de poc espai, i a la no existència d'espècies d'oxidació/reducció. D'altra banda, l'EDMB presenta certes limitacions. En primer lloc, la debilitat de les membranes individuals permet el pas no desitjat de cations a través de les membranes anióniques i el d'anions a través de les catòniques, fet que redueix l'eficiència del procés. També cal considerar el fet que el transport de l'aigua a través de les membranes limita la concentració d'àcid i de base que es pot produir.

Malgrat les seves limitacions, els molts avantatges han fet de l'EDMB una tecnologia amb àmplies perspectives de futur i un nombre potencial d'aplicacions en diversos camps. [Badruzzaman et al., 2009; Ibáñez et al., 2013; Pourcelly, 2002; Tongwen, 2002]

4.3. Configuració de la cel·la

La configuració del procés EDBM depèn de forma significativa de la seva aplicació. Un dels possibles usos de les MBP és el tractament de MX, que permet l'obtenció d'àcid HX i base MOH. El sistema de la cel·la de tres compartiments està constituït per una MIA, una MBP i una MIC, definida com a unitat repetitiva. Aquesta cel·la elemental se situa entre dos elèctrodes, tal i com es pot observar en la Figura 4.7.

El resultat final del procés, com ja s'ha dit anteriorment, és la formació d' HX i MOH a partir d'una dissolució salina MX a un cost significativament inferior al d'altres mètodes, com ara l'electròlisi de solucions aquoses de sal.

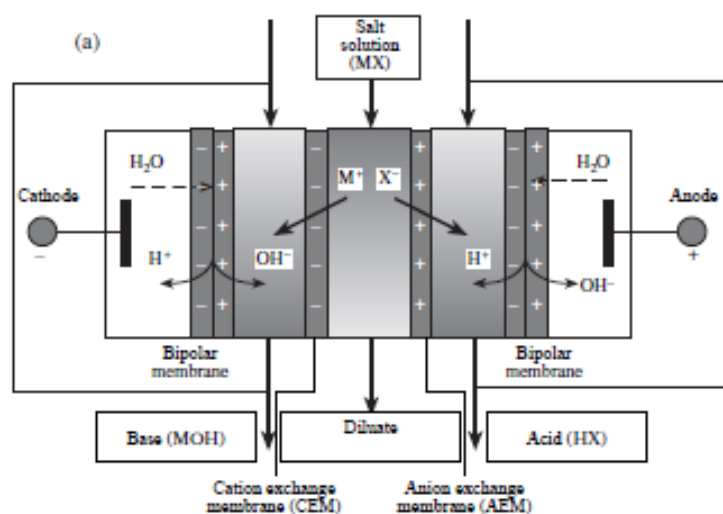


Figura 4.7. Configuració de la cel·la amb tres compartiments [Pourcelly, 2002]

En les aplicacions en les quals es requereix d'una elevada puresa del producte, l'àcid o la base, és recomanable variar la configuració de la cel·la per una de dos compartiments. Aquesta darrera configuració es mostra en la Figura 4.8. [Pabby et al., 2009; Pourcelly, 2002; Wei et al., 2013]

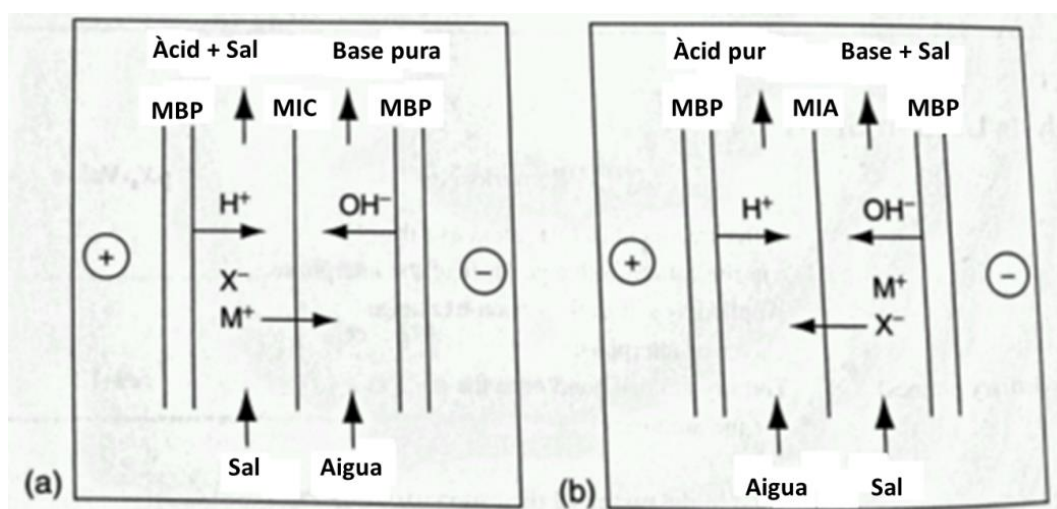


Figura 4.8. Cel·la de dos compartiments per a la producció de (a) només base pura i (b) només àcid pur [Pabby et al., 2009]

4.4. Descripció de la unitat EDMB

Una unitat d'EDMB genèrica es pot observar de forma més detallada en la Figura 4.9.

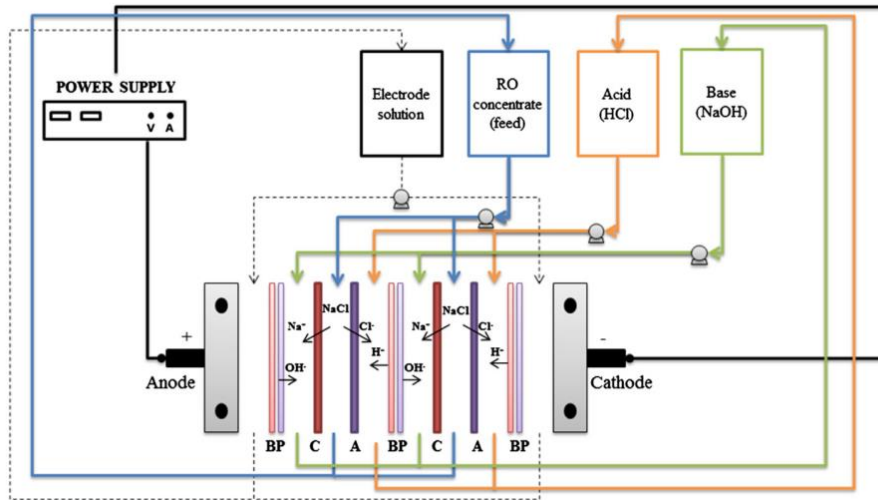


Figura 4.9. Parts d'una unitat d'EDMB [Ibáñez et al., 2013]

Una unitat d'EDMB no està constituïda únicament pel mòdul de membranes, sinó que també conté quatre tancs. Cadascun dels tancs conté una de les quatre dissolucions que intervenen en el procés d'ED. Per tal de transportar els ions a través de les membranes es proporciona energia elèctrica que permet mantenir el ΔV . Part de l'energia aportada es destina al funcionament de quatre bombes que impulsen les solucions.

La concentració de sal a l'alimentació ha de ser suficient per funcionar a elevades densitats de corrent. Per aquest motiu, és necessari recircular els productes fins assolir les condicions que permeten treballar en mode *batch*.

Una unitat d'EDMB comprèn tres circuits: l'alimentació de la sal, els corrents d'àcid i els de base, així com els corresponents tancs i canonades. A més, disposa d'un sistema de rentat pels elèctrodes que permet eliminar les incrustacions de sals precipitades. Aquest sistema de rentat comprèn dues variants. La primera consisteix a emprar un mateix corrent per als dos elèctrodes. La segona empra dos corrents diferenciats, un per a cada elèctrode. El corrent de rentat pot variar, essent aigua desionitzada, sal, base...

4.5. Mode d'operació

Els modes d'operació més habituals per a una unitat d'EDMB són tres: en mode *batch*, en mode alimentació i purga i, finalment, en un sol pas de flux continu.

El mode d'operació *batch* s'esquematitza en la Figura 4.10. En aquest mode d'operació, com ja s'ha esmentat amb anterioritat, el volum de dissolució salina descriu un cicle tancat a través de les membranes fins a l'obtenció de la concentració de productes desitjada. El principal avantatge del funcionament en aquest mode és la facilitat d'ajustament a les demandes tant de concentració de producte com de flux. Per contra, presenta l'inconvenient de suposar un elevat consum d'operació. Aquest mode de funcionament és adequat per treballar a petita i mitjana escala i és l'utilitzat habitualment a escala laboratori.

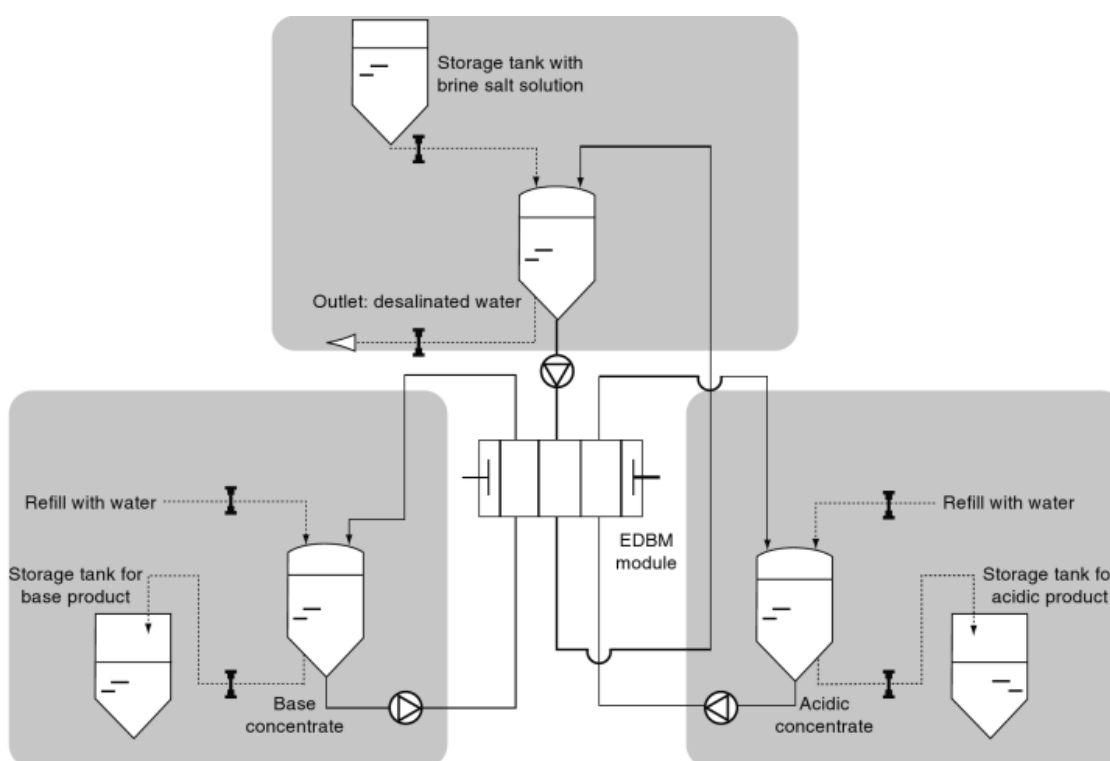


Figura 4.10. Configuració EDMB per al mode *batch* [Pabby, Rizvi i Sastre, 2009]

Pel que fa al mode alimentació i purga, val a dir que és similar al mode *batch* amb la diferència que una part majoritària de la solució del procés es recircula i només una petita part es purga. El principal avantatge és la producció en continu i l'operació en estat estacionari. Aquest avantatge se suma a les pròpies del mode *batch*, fet que fa aquest mode adequat per a les mateixes aplicacions que ho seria un mode *batch*.

El darrer dels modes d'operació és el mode d'un sol pas de flux continu. Aquest mode s'empra per aplicacions de gran i mitjana escala. Aquesta configuració és adequada per a produir en continu i permet augmentar la quantitat de sal eliminada en el procés d'EDMB. Es poden emprar dos tipus de muntatge. En primer lloc, el muntatge hidràulic, en el que cal afegir més piles en sèrie. El segon, es tracta del muntatge elèctric. En aquest cas, és necessari afegir més parells d'elèctrodes a la pila de membranes. Els principals avantatges d'aquest mode són la capacitat de producció en continu, la baixa despesa dels dipòsits d'inèrcia, els tubs i la instrumentació de control, i el baix consum energètic. L'inconvenient és la dificultat que representa el fet d'ajustar la unitat després que un procés sigui alterat. [Pourcelly, 2002; Yang et al., 2014]

4.6. Aplicacions

L'EDMB presenta un ampli ventall d'aplicacions, com ara la producció d'àcid (HCl) i de base (NaOH) a partir del concentrat provinent de l'OI (ric en NaCl), la producció d'àcids orgànics (com ara àcid làctic, àcid ascòrbic i àcid salicílic) en la indústria alimentària, l'acidificació i alcalinització de determinats processos d'aquesta indústria, entre d'altres. Els darrers estudis s'estan centrant en l'aplicació d'aquesta tecnologia per a la producció d'àcid i base a partir dels corrents de rebuig de tècniques com l'OI.

D'aquesta manera, hi ha autors que opten per classificar les aplicacions de manera genèrica en dos grups: control de la contaminació/recuperació de recursos i processos químics. En el primer grup s'hi troben aplicacions com la recuperació d'àcid fluorhídric, sulfats, nitrats, amines i dessulfuració de gasos, mentre que en el segon grup hi ha aplicacions com la producció d'àcids orgànics, la regeneració de resines de bescanvi iònic, el processat del potassi i dels minerals o la producció d'aigua d'elevada qualitat. [Pourcelly, 2002]

Un àmbit d'aplicació d'especial interès per aquesta tecnologia és la reducció de l'impacte al medi provocada per l'abocament de corrents de salmorres derivades dels processos de tractament d'aigua de mar i d'aigua salobre. Actualment, tal i com s'ha esmentat amb anterioritat, les aigües salobres són tractades mitjançant tecnologies com la OI o l'ED per tal d'obtenir aigua amb la puresa i la qualitat desitjada. Com a resultat d'aquest tractament, es generen corrents de rebuig consistents, majoritàriament, en dissolucions d'elevada concentració en sal. Aquests corrents són abocats directament al mar de forma que es produeix una contaminació i modificació del medi, alhora que es desaprofiten recursos. El problema d'aquest tipus de residus es veu incrementat en zones d'interior, on no existeix la possibilitat d'abocar els corrents de salmorra al mar i s'ha de recórrer a alternatives de tractament, com és l'abocament a la xarxa de clavegueram sanitari, els processos d'evaporació o

la injecció al sòl en pous profunds. Moltes d'aquestes solucions, però, no són eficaces, ja que es generen residus sòlids o líquids que requereixen de tractaments especials.[Badruzzaman et al., 2009; Saremirad et al., 2012]

L'EDMB es presenta com una solució al problema exposat anteriorment, ja que permet reduir la concentració de la dissolució salina, alhora que es produeix àcid i base a partir d'aquesta mateixa sal, gràcies a la unió dels ions d'aquesta sal amb els protons H^+ i els hidròxids OH^- , resultants de la hidròlisi de l'aigua. Per tant, es tracta d'una aplicació de l'EDMB que permet la valorització de residus rics en sal per a la producció d'àcids i bases.

Com ja s'ha apuntat amb anterioritat, es tracta d'una tecnologia que no s'ha aplicat de forma estesa en plantes industrials per les seves limitacions econòmiques i tècniques de les membranes. Malgrat això, també ofereix una sèrie d'avantatges que en fan d'ella una tecnologia de futur des del punt de vista de la sostenibilitat i de l'ecologia.

Fins el moment, però, han estat pocs els autors que han treballat en el tractament de l'aigua salada per a l'obtenció d'àcids i bases al laboratori o en planta pilot. Aquest fet es deu a què, malgrat que s'ha provat la possibilitat de recuperar substàncies útils (àcid i base) a partir de corrents salats residuals, existeixen limitacions que s'han de resoldre, com és l'elevada concentració en sal del corrent d'alimentació. Els darrers experiments estan en la línia de resolució d'aquestes limitacions, per poder aplicar aquesta tecnologia. [Badruzzaman et al., 2009; Ghyselbrecht et al., 2013; Ibáñez et al., 2013; Koter i Warszawski, 2006; Wang et al., 2014; Yang et al., 2014]

5. METODOLOGIA

5.1. Planta pilot

La planta pilot d'electrodiàlisi amb membranes bipolars emprada al laboratori està constituïda per un sistema complet d'elements que són: una cel·la d'electrodiàlisi, que conté les membranes de bescanvi iònic; les unitats de bombeig i els tancs externs de dissolvent. La cel·la d'electrodiàlisi emprada al laboratori és la PCCell ED 64-4, mentre que el sistema de bombeig és el PCCell BED 1-4 (PCCell GmbH, Alemanya). En la Figura 5.1 es poden observar els diferents elements que constitueixen el sistema complet d'EDMB. En la part superior, delimitat per un rectangle en línia discontinua, hi ha el conjunt de membranes; a la part central es representa el sistema de bombeig i, finalment, a la part inferior, es pot observar la zona reservada als contenidors externs d'electròlit.

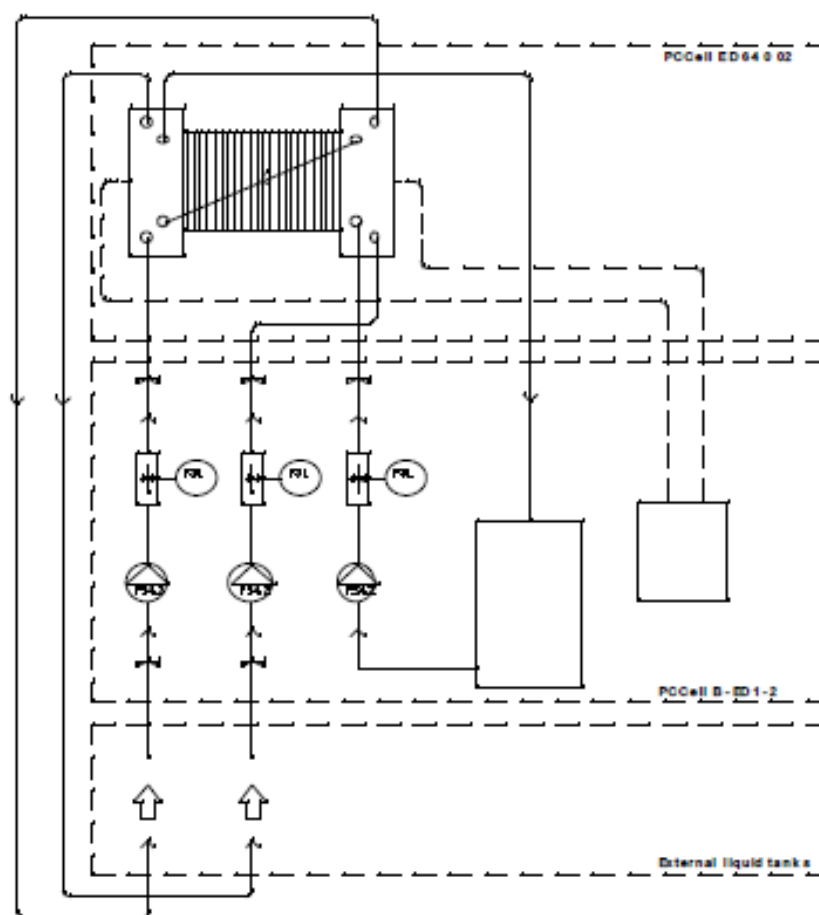


Figura 5.1. Configuració del sistema d'EDMB complet (Font: PCA. ELECTRODIALYSIS CELLS AND MEMBRANES, 2014)

Cal esmentar també l'existència d'una font de tensió Manson, Figura 5.2, encarregada de proporcionar a la planta la ΔV i la intensitat necessària per a dur a terme el procés d'ED.



Figura 5.2. Font de tensió Manson HCS- 3202

5.1.1. Cel·la d'electrodiàlisi

La unitat d'electrodiàlisi estàndard PCell ED 64-4 consisteix en cambres anòdiques i cambres catòdiques, separades per un conjunt de MIA i MIC alternades entre les diferents cambres. És aquesta configuració la que permet tractar la dissolució salina experimental i obtenir, així, un corrent diluït de sal i un altre de concentrat

El conjunt de membranes acostuma a estar format per n parells de cel·les, essent $n = 5, 10, 50$ o 100 , constituïda per $n+1$ membranes de bescanvi catiònic, n membranes de bescanvi aniònic i $2 \cdot n$ espaiadors. (PCA. ELECTRODIALYSIS CELLS AND MEMBRANES, 2014)

Els espaiadors són materials plàstics (polietilè, polièster) en forma de malla, que se situen entre cada parell de membranes. Les funcions principals dels espaiadors són: proporcionar els canals de flux, a través dels quals flueixen les dissolucions; actuar com a promotors de turbulència i controlar la distribució del flux; segellar les cel·les i donar suport a les membranes. La més rellevant de les funcions esmentades és la de segellar la cel·la, ja que cal impedir les fuites de líquid d'un compartiment a l'altre per tal de garantir la viabilitat del procés.

Un dels compartiments de la cel·la és el diluït, mentre que l'altre és el concentrat, tal i com es pot percebre en la Figura 5.3. En la figura també s'observen les cel·les de partició, encarregades de prevenir la influència de les reaccions de l'elèctrode en el rendiment de l'equip d'electrodiàlisi. També es poden distingir les diferents membranes aniòniques i catiòniques, així com l'ànode i el càtode.

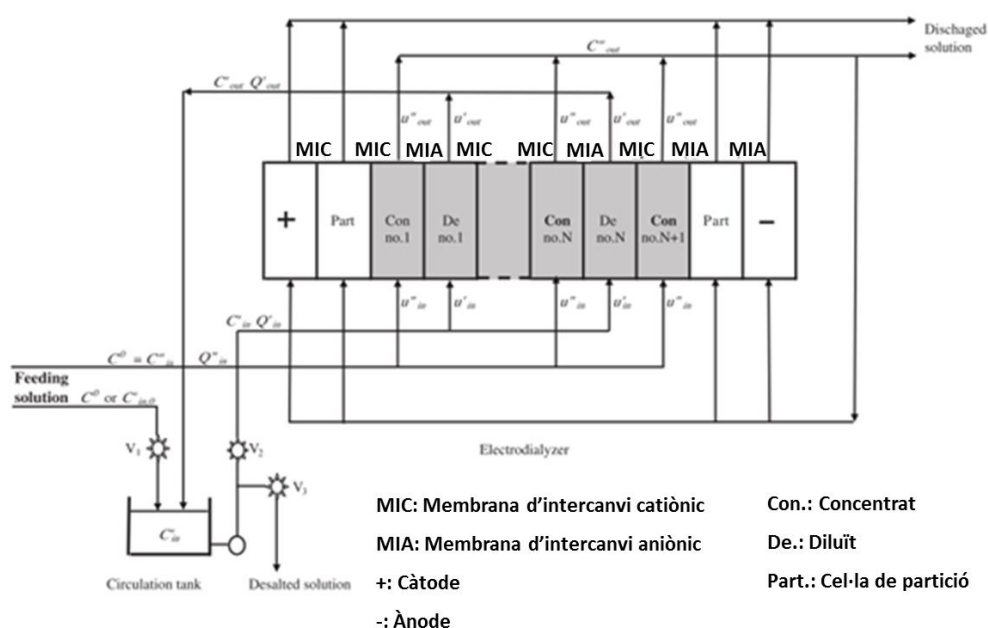


Figura 5.3. Configuració funcional del conjunt de membranes [Tanaka, 2013]

La unitat d'electrodialisi estàndard PCell ED 64-4 es representa detalladament en la Figura 5.4, on es poden diferenciar les parts que la constitueixen. Les plaques de l'extrem de l'elèctrode són els elements representats amb els números 1 i 2, el conjunt de membranes s'identifiquen amb els números 3 i 5 i, finalment, amb el número 4, es representa el conjunt de cargols d'unió.

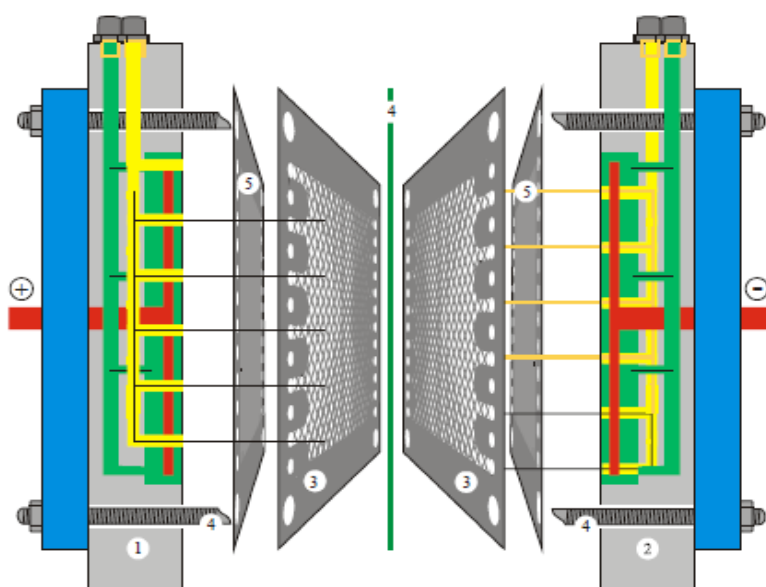


Figura 5.4. Parts de la cel·la PCell ED64-4 (Font: PCA. ELECTRODIALYSIS CELLS AND MEMBRANES, 2014)

Observant detalladament la Figura 5.5, es poden distingir els diferents elements que constitueixen la placa de l'extrem de l'ànode, identificats en la llegenda.

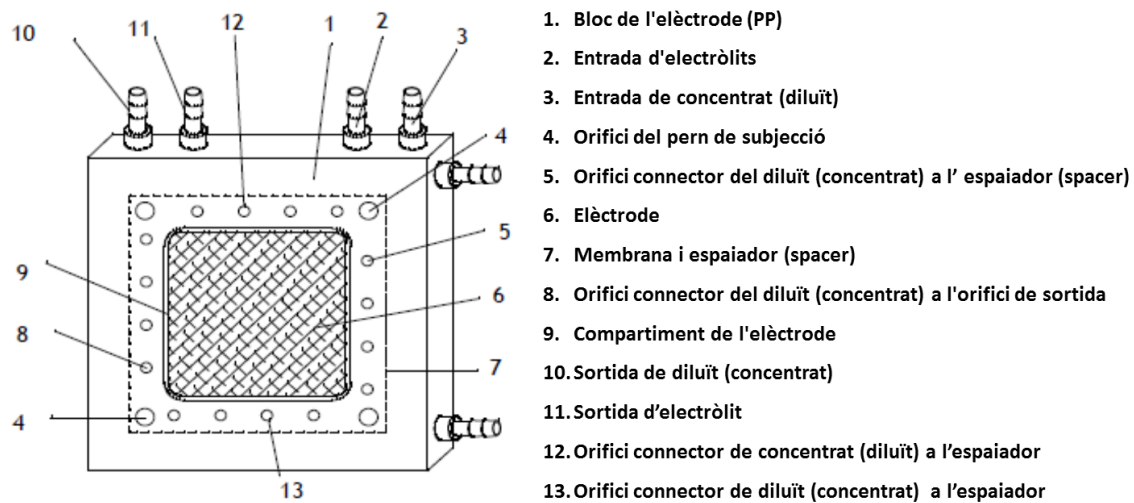


Figura 5.5. Placa de l'extrem de l'ànode (Font: PCA. ELECTRODIALYSIS CELLS AND MEMBRANES, 2014)

La cel·la d'ED emprada al laboratori per a dur a terme l'EDMB està dividida en tres cambres, tal i com es pot observar en la Figura 5.6. A diferència de les cel·les d'ED convencionals, en la cel·la d'EDMB s'incorporen les membranes bipolars (MBP). A més, cal esmentar dos corrents que participen en el procés EDMB, el corrent àcid i el corrent bàsic.

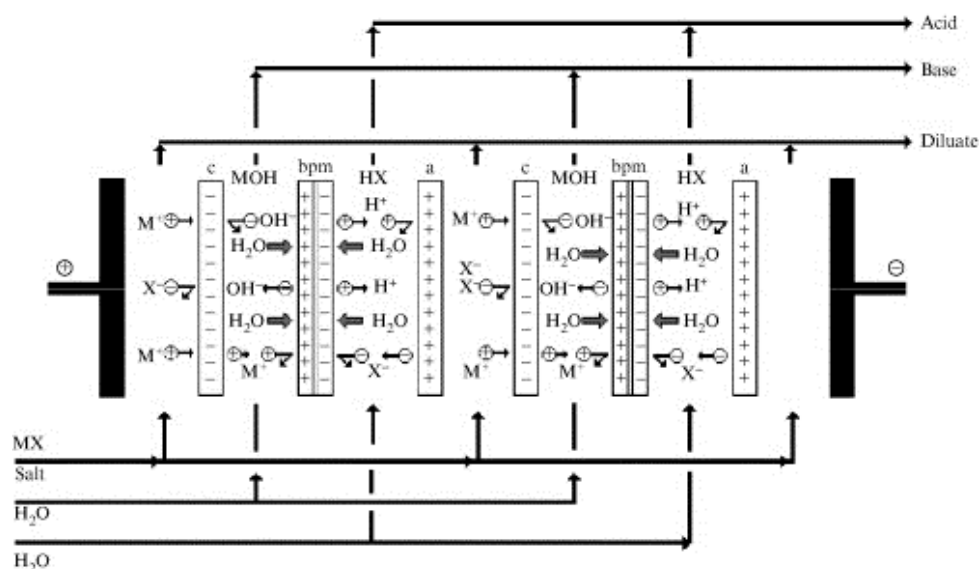


Figura 5.6. Configuració d'una cel·la d'ED amb tres cambres [Fifaleo i Moresi, 2006]

La superfície activa de la membrana de la cel·la és de 64cm^2 . En la Figura 5.7 es poden observar les dimensions de la membrana de manera detallada, amb les cotes anotades en mm.

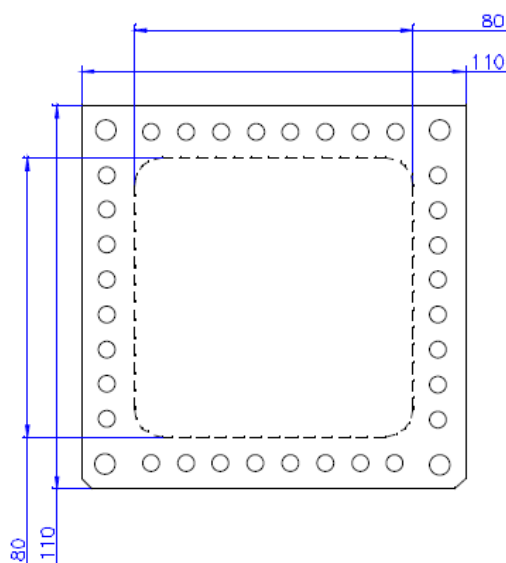


Figura 5.7. Mida de la membrana PCCell ED 64-04 (Font: PCA. ELECTRODIALYSIS CELLS AND MEMBRANES, 2014)

En la Figura 5.8 s'identifiquen el conjunt d'elements que constitueixen la cel·la d'EDMB.

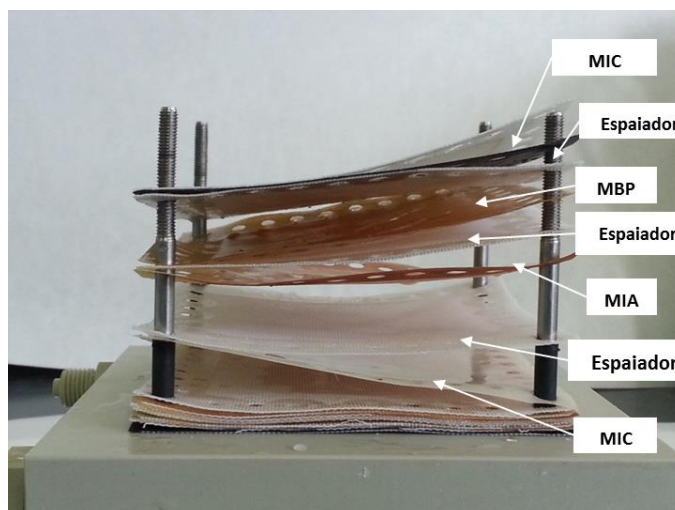


Figura 5.8. Conjunt de membranes de la cel·la EDMB

5.1.2. Unitats de bombeig de la planta pilot

En la Figura 5.9 es pot observar la unitat d'ED exposada anteriorment, la PCCell ED 64-4, conjuntament amb la unitat de bombeig PCCell BED 1-4.



Figura 5.9. Planta pilot EDBM (PCCell ED 64-4 i PCCell BED 1-4)

La unitat de bombeig s'encarrega de proporcionar als quatre circuits electrolítics el flux volumètric. El cabal d'elèctrode és el superior i se situa al voltant dels 80L/h. Pel cas de la base i de l'àcid, el cabal adopta un valor d'aproximadament 20 L/h. El cabal de sal és el més petit, 15 L/h. El valor del cabal ve determinat per les característiques de la planta, essent el valor nominal de flux que travessa la cel·la de concentrat i la de diluït 4-8 L/h. La planta pilot disposa de tres cambres, de manera que s'obté aquests valors de flux, compresos entre 12 i 24 L/h. De la mateixa manera, el flux nominal pels circuits d'elèctrode és de 150 L/h, essent dos els circuits d'elèctrode presents a la planta, de manera que el cabal indicat pel cabalímetre és d'uns 80 L/h.

En la Figura 5.10, s'indica de forma detallada les diferents parts que constitueixen el sistema de bombeig, llistats a la Taula 5.1.

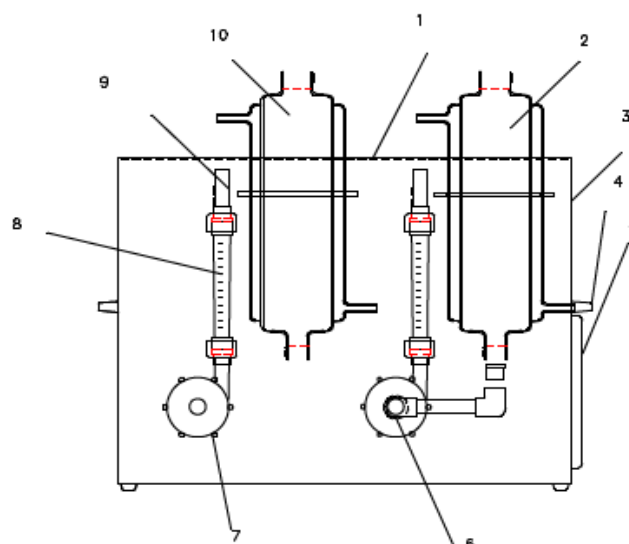


Figura 5.10. Esquema dels elements de la unitat PCell BED

Número	Descripció
1	Placa de treball resistent a l'aigua
2	Dipòsit de dissolució
3	Font d'alimentació
4	Agafador
5	Caixa de controls
6	Bomba amb fluxòmetre
7	Bomba amb fluxòmetre
8	Fluxòmetre
9	Sortida de circuit
10	Contenidor del termòstat de circuit

Taula 5.1. Elements de la unitat PCell BED

La caixa de controls, identificada en la Figura 5.10. Esquema dels elements de la unitat PCell BEDFigura 5.10 amb el número 5, disposa de quatre interruptors, que permeten posar en funcionament les quatre bombes impulsores. Els interruptors tenen dues posicions: *ON* i *OFF*, que permeten controlar, d'aquesta manera, les quatre bombes impulsores de les dissolucions per a cadascun dels quatre circuits, esmentats a la taula 5.2.

Número	Descripció
I	Circuit elèctrode
II	Circuit base
III	Circuit sal

5.2. Procediment experimental: producció d'àcid i base

5.2.1. Planificació dels experiments

Per dur a terme el disseny experimental cal prendre en consideració els diferents paràmetres que intervenen en el funcionament de la planta pilot d'EDMB.

El mode d'operació seleccionat per treballar a escala laboratori és el mode *batch*. Com ja s'ha dit anteriorment, aquest mode d'operació facilita l'ajustament a les demandes tant de concentració de producte com de flux.

La dissolució d'alimentació escollida per dur a terme l'experimentació ha estat de NaCl. Per tal de determinar les condicions d'operació òptimes, així com per provar la pila, s'ha treballat en configuració de recirculació. D'aquesta manera, per a cadascun dels experiments duts a terme, es prepara 1 L de cadascuna de les quatre dissolucions que circulen per la cel·la: NaCl, HCl, NaOH i Na₂SO₄.

La pressió i la temperatura de treball s'han de controlar en tot moment, tenint en compte que no poden superar mai els 0,5 bar i els 40 °C, respectivament.

El següent paràmetre a considerar són els cabals dels quatre corrents que circulen per la cel·la. Pel cas de l'àcid, la base i la sal oscil·la entre 15 i 20 L/h, mentre que el cabal de rentat d'elèctrode es troba al voltant de 80 a 100 L/h. Les concentracions de sal seleccionades per dur a terme l'experimentació no s'han triat de forma aleatòria sinó que representen el rang de concentracions obtingudes en salmorres de processos d'OI (50 g/L) i d'ED (200 g/L) en plantes reals. La concentració de la dissolució restant s'ha seleccionat com a valor intermedi entre les altres dues concentracions.

Els valors de voltatge i d'intensitat s'ha anat variant en els diferents experiments per tal de poder avaluar l'efecte d'aquests paràmetres en el funcionament de la planta pilot. Així doncs, s'experimenta en condicions de densitat de corrent i de tensió màxima (9 V, 0,4 kA/m²) i a valors inferiors (6 V, 0,1 kA/m²).

Per tal de determinar la influència de les concentracions inicials en la concentració final obtinguda, es varia la concentració inicial de la dissolució de NaCl entre 50 i 200 g/L, mentre que les dissolucions d'àcid i de base inicials es comprenen entre 0,05 M i 0,5 M. És necessari preparar les dissolucions

àcida i bàsica inicial per tal de minimitzar el voltatge necessari a la cel·la en les fases inicials de l'experiment. La Taula 5.3 resumeix la planificació dels experiments.

		Elèctrode (Na ₂ SO ₄)	Base (NaOH)	Sal (NaCl)	Àcid (HCl)
U _{max} (V)	\tilde{I} (kA/m ²)	C _{inicial} (g/L)	C _{inicial} (g/L)	C _{inicial} (g/L)	C _{inicial} (M)
6	0,2	45	100	100	0,05
			50	50	0,10
			100	100	0,20
9	0,5	45	0,05	50	0,05
				100	
				200	
			0,10	50	0,10
				100	
				200	
			0,50	50	0,50
				100	
				200	

Taula 5.3. Disseny experimental

5.2.2. Preparació de les dissolucions inicials

La finalitat d'aquest projecte és avaluar les condicions òptimes de funcionament per al procés d'EDMB. Per fer-ho, es treballa amb quatre dissolucions per experiment. Aquestes dissolucions es corresponen als quatre circuits de la planta, identificats anteriorment. Així doncs, es prepara una dissolució d'electròlit (I), una dissolució de base (II), una dissolució de sal (III) i, finalment, una dissolució d'àcid (IV).

Per preparar les dissolucions es disposa del material i dels reactius recollits en la Taula 5.4.

Material	Reactius
Matràs aforat 1 L amb tap	Dissolució NaOH 5 M
Espàtula	Dissolució HCl 37% en massa
Vidre de rellotge	NaCl
Balança	Na ₂ SO ₄
Pipetes de diferents volums	Aigua MILIQ
Vas de precipitats	
Agitador magnètic	

Taula 5.4. Material i reactius necessaris per a la preparació de les dissolucions

La dissolució d'electròlit és la mateixa per a tots els experiments duts a terme en la planta pilot. En tots els experiments realitzats s'ha emprat una dissolució al 6% de Na_2SO_4 . Així doncs, es calcula la massa de Na_2SO_4 necessària per preparar 1L de dissolució, suposant que la dissolució tindrà la densitat de l'aigua:

$$\frac{6 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g dissolució}} \times \frac{1 \text{ g dissolució}}{1 \text{ cm}^3 \text{ dissolució}} \times \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ dissolució}}{1 \text{ L dissolució}} \times 1 \text{ L dissolució} = 60 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

Pel cas de les dissolucions salines, en primer lloc es pesa la massa de sal necessària, calculada anteriorment. Per fer-ho, s'empra el vidre de rellotge i l'espàtula, que permeten la pesada en la balança. La massa pesada es dissol en 1 L d'aigua MILIQ en un matràs aforat d'un litre de volum. En el cas de l'elèctrode, és necessari emprar un agitador magnètic que faciliti la dissolució del sòlid en l'aigua.

La dissolució de base emprada durant el desenvolupament d'aquest projecte ha estat NaOH, amb una concentració que s'ha anat variant en els diversos experiments. Les tres concentracions emprades pel cas de la base han estat concentracions 0,05 M, 0,1 M i 0,5 M. Es calcula el volum de NaOH necessari per preparar un litre de dissolució per a les diferents concentracions emprades:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (\text{Eq. 5.1})$$

$$0,05 \text{ M} \cdot 1 \text{ L} = 5 \text{ M} \cdot V_2 \rightarrow V_2 = 0,01 \text{ L} = 10 \text{ mL NaOH}$$

$$0,1 \text{ M} \cdot 1 \text{ L} = 5 \text{ M} \cdot V_2 \rightarrow V_2 = 0,02 \text{ L} = 20 \text{ mL NaOH}$$

$$0,5 \text{ M} \cdot 1 \text{ L} = 5 \text{ M} \cdot V_2 \rightarrow V_2 = 0,1 \text{ L} = 100 \text{ mL NaOH}$$

La dissolució concentrada en sal es prepara amb sal sintètica. Els experiments duts a terme a la planta pilot s'han realitzat amb dissolucions de NaCl, de tres concentracions prefixades: 50, 100 i 200 g/L. Es dissolen 50, 100 o 200 g, segons la concentració desitjada, en 1 L d'aigua MILIQ.

L'àcid emprat en tots els experiments ha estat HCl, de concentracions 0,05 M, 0,1 M i 0,5 M. El volum d'àcid necessari per a preparar 1L de les dissolucions amb les concentracions esmentades es calcula de la manera següent:

$$\frac{0,05 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L dissolució}} \times \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g total}}{37 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ L total}}{1190 \text{ g total}} \times 1 \text{ L dissolució} = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 4,14 \text{ mL}$$

$$\frac{0,1 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L dissolució}} \times \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g total}}{37 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ L total}}{1190 \text{ g total}} \times 1 \text{ L dissolució} = 8,29 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 8,29 \text{ mL}$$

$$\frac{0,5 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L dissolució}} \times \frac{36,5 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} \times \frac{100 \text{ g total}}{37 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ L total}}{1190 \text{ g total}} \times 1 \text{ L dissolució} = 4,145 \cdot 10^{-2} \text{ L} = 41,45 \text{ mL}$$

essent la densitat $\rho=1190 \text{ g/L}$, la concentració 37% en massa i el pes molecular $PM(\text{HCl})=36,5 \text{ g/mol}$.

Pel que fa a les dissolucions de l'àcid i de la base, s'empra una pipeta i un vas de precipitats que permeten preparar la dissolució en un matràs aforat d'un litre de volum, que s'acabarà d'emplenar amb aigua MILIQ. En aquest cas, cal prendre la precaució de treballar a la campana extractora.

En un mateix experiment, la concentració de la base i de l'àcid usats ha estat la mateixa per a les dues dissolucions.

5.2.3. Posada en marxa de la planta pilot d'EDMB

En primer lloc, les quatre dissolucions inicials, preparades prèviament, s'aboquen en els dipòsits corresponents de la planta pilot. Els dipòsits, identificats amb el número (1), es troben situats en els laterals de la planta, tal i com es pot observar en la Figura 5.11, que exemplifica dos dels dipòsits, corresponents a la dissolució de sal i a la dissolució de l'àcid. A la banda oposada, es troben els dos dipòsits restants, corresponents a les dissolucions d'elèctrode i de base. A la part inferior dels dipòsits, es pot observar una sortida per la qual es podrà obtenir les mostres, identificat amb el número (2) en la Figura 5.11. De la mateixa manera, es poden observar els manòmetres (3) de cadascun dels circuits, així com el cabalímetre corresponent (4).



Figura 5.11. Dipòsits laterals contenidors de dissolució

A la Figura 5.12, s'observa la planta des d'una perspectiva diferent a l'observada en la Figura 5.11. Amb el número (1), s'assenyalen els dipòsits de dissolució.

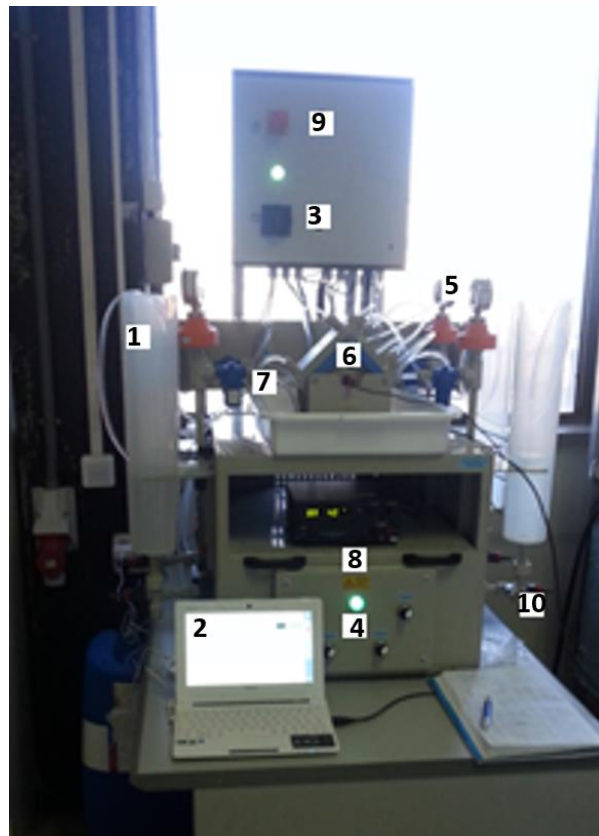


Figura 5.12. Identificació dels elements de la planta EDMB

A continuació, es procedeix a connectar la planta a l'ordinador (2) mitjançant una connexió USB, tal i com es pot observar en la Figura 5.12. L'ordinador porta instal·lat el software *BED_EDBM_Fronted*, que permet el control de la planta, així com la recopilació de les dades dels diferents paràmetres mesurats en la planta en intervals de 2 segons.

Seguidament, un cop s'ha connectat l'ordinador a la planta, aquesta es pot posar en mode funcionament. Per fer-ho s'empra l'interruptor principal, identificat en la Figura 5.12. amb el número (3), que es col·loca en posició *ON*.

Posteriorment, s'obre el software *BED_EDBM_Fronted*. Quan s'obre el programa, es desplega un menú que permet donar un nom a l'arxiu. Un cop assignat el nom, es prem l'opció *Start test run*. Aquesta opció obrirà la pantalla principal del programa, que es pot observar en la Figura 5.13. En

aquesta pantalla es poden posar en marxa les bombes, si se selecciona l'opció *Pumps on*. Un cop activada l'opció, s'engeguen manualment les quatre bombes mitjançant els interruptors que es troben en el panell de control de la planta. En la Figura 5.12., s'observen els interruptors de les bombes (4), així com la llum verda que s'engega quan les bombes estan en funcionament.

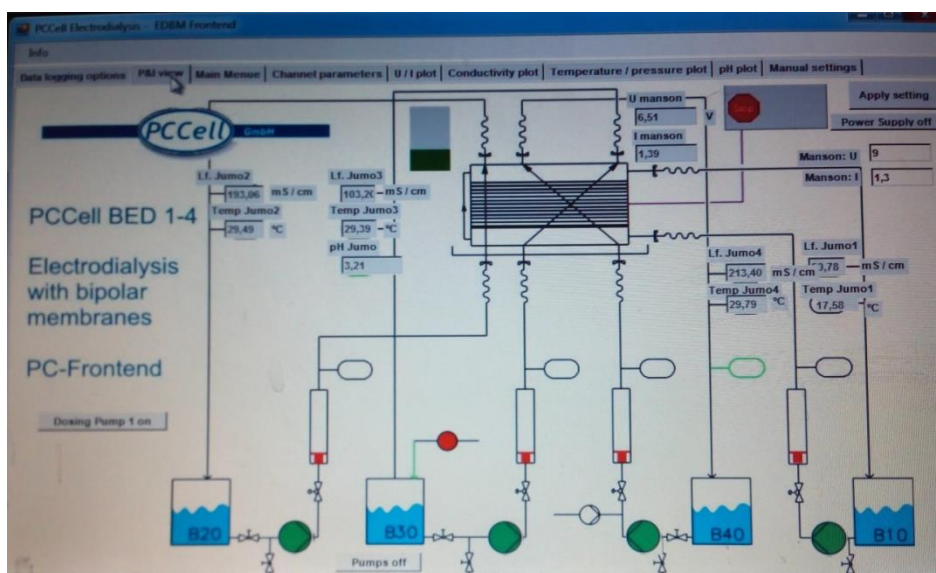


Figura 5.13. Esquema de funcionament mitjançant el software *BED_EDBM_Frontend*

Cal tenir la precaució d'engegar les bombes manualment, una a una, per tal de controlar que el flux dels quatre circuits és correcte. De la mateixa manera, cal observar que no hi hagi bombolles d'aire en els conductes dels diferents circuits.

Un cop s'ha comprovat que no hi ha aire al circuit, que el flux dels quatre circuits està comprès en el rang acceptable (per a l'electrode aproximadament 80 L/h, per a l'àcid i la base aproximadament 20 L/h i, per a la sal 15 L/h), que la pressió és inferior a 0,5 bar en tots els circuits i que la temperatura no supera els 40°C, es pot aplicar la intensitat i el voltatge desitjats al circuit.

El control de la pressió es realitza visualment, amb l'ajuda dels manòmetres instal·lats en cadascun dels quatre circuits, com l'identificat amb el número (5) en la Figura 5.12. Es comprova visualment que no hi ha bombolles als circuits. Aquesta tasca és possible perquè els tubs dels diferents circuits que entren i surten de la cel·la són transparents. En la Figura 5.12, s'han indicat la cel·la amb el número (6) i els conductes de circulació amb el número (7). La darrera comprovació és la de la temperatura, que es controla gràcies a les dades proporcionades pel software de la planta obtingudes *in-line*, mitjançant els sensors de temperatura incorporats a la planta.

Seguidament, en la pantalla principal del software s'introdueixen el valor de la tensió i de la intensitat a aplicar en les caselles *Manson U* i *Manson I*, respectivament. Seguidament, cal prémer l'opció *Apply Settings*. D'aquesta manera, es dona la senyal que arriba a la font d'alimentació (8) connectada a la planta, que proporcionarà el voltatge i la intensitat necessaris per a dur a terme el procés d'EDMB.

Cal remarcar l'existència del pulsador de parada d'emergència (9), per si fos necessari aturar la planta pilot en condicions que surten del funcionament habitual.

A partir d'aquest instant, comença el procés d'EDMB. El mateix software s'encarrega d'enregistrar els diferents paràmetres que intervenen en el procés: la conductivitat i la temperatura pels quatre circuits, així com el pH de la sal, la intensitat i el voltatge. Tanmateix, es prenen mostres manualment, aproximadament cada vint minuts. S'anoten a la llibreta de laboratori els paràmetres per a l'instant de la presa de la mostra, com també es llegeixen els cabals, els volums restants de les dissolucions als dipòsits i les pressions dels quatre circuits.

El software permet controlar la planta en tot moment. Per facilitar la tasca, proporciona els valors dels diferents paràmetres significatius (conductivitat, temperatura, pH sal, intensitat i voltatge), així com les gràfiques de pH de la sal, de temperatura i conductivitat dels quatre circuits. La planta es tindrà en funcionament fins que la conductivitat de la sal s'aproximi a zero, moment en el que es donarà per finalitzat el procés.

5.3. Procediments d'anàlisi química de les mostres

Les diferents mostres preses a la planta pilot d'EDMB s'analitzen amb tres metodologies diferents per determinar-ne la concentració.

En primer lloc, es mesura la conductivitat de les mostres per poder calcular la concentració a partir de les taules teòriques que correlacionen valors de concentració i conductivitat per a cadascuna de les quatre dissolucions que intervenen en el procés. La conductivitat es mesura amb els elèctrodes de conductivitat *in-line* dels que disposa la planta, tot i que també s'analitzen amb un conductímetre extern. Es realitzen les dues mesures ja que el conductímetre de la planta per la dissolució àcida està limitat en 213,4 μS , valor superat en la major part dels experiments. És per aquest motiu, que el valor emprat per a dur a terme els càlculs serà el mesurat amb el conductímetre extern. En segon lloc, les mostres s'analitzen mitjançant cromatografia iònica. Per tal de poder-les analitzar, en molts casos és necessari diluir-les per obtenir mostres de menor concentració, adequades al màxim permès per

l'equip. Finalment, les mostres s'analitzen mitjançant valoració àcid-base. De la mateixa manera que per a la cromatografia, en alguns casos s'haurà de diluir les mostres per a que tinguin una concentració situada dins el rang de treball de l'equip.

L'anàlisi de les mostres es realitza mitjançant tres mètodes d'anàlisi diferents ja que no es pot donar preferència a cap dels mètodes per la falta d'estudis similars que permetin establir la qualitat i la confiança d'aquests mètodes per a l'estudi de la concentració de les mostres provinents del procés de EDMB.

Com a dada complementària, s'analitza el pH de la dissolució de sal. De la mateixa manera que la conductivitat, es mesura *in-line* mitjançant un sensor de pH incorporat a la planta pilot d'EDMB i externament amb l'ajuda d'un pH-metre. Es duplica la mesura per tal de poder detectar possibles desviacions en el funcionament del sensor *in-line* gràcies a l'ús del sensor extern que es calibra diàriament.

5.3.1. Mètodes electroquímics

Inicialment, abans de posar la planta d'EDMB en funcionament, es pren una mostra de cadascuna de les dissolucions inicials. Aquestes mostres són analitzades mitjançant dos procediments electroquímics. En primer lloc, se'n mesura la conductivitat mitjançant un conductímetre. Posteriorment, es llegeix el pH de les dissolucions amb l'ajuda d'un pH-metre. Durant el funcionament de la planta, s'enregistren les conductivitats de les quatre dissolucions i el pH de la dissolució de sal. Es mesuren de manera automàtica gràcies al conductímetre i al pH-metre incorporats a la planta.

Posteriorment, amb els valors de conductivitat obtinguts és possible calcular la concentració de les dissolucions amb l'ajuda de valors teòrics tabulats.

- **Conductimetria**

La conductimetria és un mètode instrumental emprat per mesurar la conductivitat d'una dissolució. La conductivitat d'una dissolució està determinada per la seva càrrega iònica o salina, de gran mobilitat entre dos punts que es troben a diferent potencial. La conductivitat elèctrica és un fenomen de transport en el qual la càrrega elèctrica es mou a través d'un sistema.

La conductimetria es fonamenta en la llei d'Ohm, segons la qual la unitat de potencial és el volt, que és la força electromotriu necessària per a que un ampere passi a través d'una resistència d'un ohm.

$$I = \frac{V}{R} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

Essent R la resistència, V el potencial i I la intensitat.

A partir de la llei d'Ohm se n'extreu que, essent la resistència constant, quan major sigui la càrrega elèctrica/iònica de la mostra, major serà la intensitat mesurada entre els dos punts de diferent potencial, anomenats elèctrodes.

La càrrega flueix perquè experimenta una força electromotriu, que és indicador de la presència d'un camp elèctric E en un conductor, encarregat de transportar el corrent. La conductivitat específica d'una substància, designada com κ , està definida per la següent expressió:

$$\kappa = \frac{J}{E} \quad (\text{Eq. 5.3})$$

on J és la densitat de corrent i E el camp elèctric. Es pot calcular la resistivitat r com la inversa de la conductivitat:

$$r = \frac{1}{\kappa} \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Així doncs, la conductivitat és una propietat que mesura la facilitat amb què els portadors de càrrega migren sota l'acció d'un camp elèctric. Per al cas del conductor iònic, són els cations i els anions que intervenen en el transport del corrent i, per tant, el valor de la conductivitat depèn del nombre d'ions presents.

Un altre concepte a tenir present és la conductància específica d'1cm³ de solució. Aquest concepte fa referència a una solució en la qual s'introdueixen dos elèctrodes d'1cm² de superfície, separats a una distància d'1cm. La conductància específica es determina per la lletra K (kappa).

Per tal de normalitzar la conductància, respecte la quantitat d'ions presents, s'introdueix la conductància molar L_m :

$$L_m = \frac{K}{C} \quad (\text{Eq. 5.5})$$

essent C la concentració de l'electròlit.

La conductància molar es comporta de manera diferent en funció de la concentració de l'electròlit. El comportament general de la conductivitat és el mateix per a tots els electròlits. Existeix un augment inicial de la conductivitat a mesura que augmenta la concentració fins arribar a un valor màxim, el

que s'explica per l'existència d'un major nombre d'ions disposats per a la conducció. A partir d'un determinat valor de concentració, la conductivitat comença a disminuir, per causa de les interaccions associatives entre els ions que dificulten la conducció del corrent.

La conductivitat es mesura al laboratori amb un conductímetre CRISON EC-Meter BASIC 30 (Figura 5.14), que permet mesurar la resistència que exerceix el volum d'una dissolució entre els dos elèctrodes.



Figura 5.14. Conductímetre CRISON EC-Meter BASIC 30

Així doncs, mesurant la conductivitat de les diferents mostres obtingudes durant el funcionament de la planta d'EDMB, és possible determinar la concentració d'aquestes mostres, amb l'ajuda de les taules que relacionen la conductivitat amb la concentració per a cada dissolució, tal i com s'explica en l'apartat 6.1. d'anàlisi de resultats.

- **Potenciometria**

Un altre paràmetre a determinar per les mostres inicials de les quatre dissolucions, així com per totes les mostres de sal preses durant el funcionament de la planta, és el pH. Per a dur a terme les mesures del pH s'empra un pH-metre com el que s'observa en la Figura 5.15. El pH-metre realitza la mesura mitjançant un mètode potenciomètric. Aquest mètode es basa en el fet que entre dues dissolucions amb diferent concentració de protons ($[H^+]$) s'estableix una diferència de potencial. Aquesta diferència de potencial determina que quan dues dissolucions es posen en contacte es produeixi un flux de H^+ , és a dir, un corrent elèctric. A la pràctica, la mesura del pH és relativa, ja que no es determina directament la $[H^+]$, sinó que es compara el pH d'una mostra amb el d'una dissolució patró de pH conegut.



Figura 5.15. pH-metre CRISON GLP 22

Per a dur a terme aquest procediment s'empra un elèctrode de pH. Quan l'elèctrode entra en contacte amb la dissolució s'estableix un potencial a través de la membrana de vidre que recobreix l'elèctrode. Aquest potencial varia segons el pH. Per determinar el valor del pH és necessari un elèctrode de referència, el potencial del qual no varia. L'elèctrode de referència pot ser extern o pot estar integrat en el mateix elèctrode de pH.

La diferència de potencial E és proporcional a la $[H^+]$, i ve determinada per l'equació de Nernst:

$$E_{\text{mesurat}} = E_{\text{referència}} + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{N \cdot F} \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

Essent E_{mesurat} el potencial, en volts, detectat a través de la membrana de vidres, $E_{\text{referència}}$ el potencial de l'elèctrode de referència, i $\frac{2,3 \cdot R \cdot T}{N \cdot F}$ el factor de Nernst, que depèn de la constant dels gasos R , la constant de Faraday F , la càrrega de l'ió N , que en el cas del H val 1, i T la temperatura donada en graus Kelvin. A l'hora de calibrar el pH-metre és important esperar que les dissolucions patró extretes del frigorífic assoleixin la temperatura ambient.

A temperatura ambient, uns 298K, el factor de Nernst val aproximadament 0,06 i el potencial de referència es considera zero, de manera que l'equació de Nernst es pot simplificar a la següent expressió:

$$E_{\text{mesurat}} = -0,06 \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

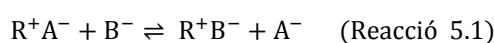
5.3.2. Cromatografia iònica

La cromatografia és una tècnica de separació que permet separar els components d'una mostra en dues fases. La primera d'aquestes fases rep el nom de fase estacionària i es caracteritza per tenir una àrea superficial gran. La segona fase és la fase mòbil. L'objectiu de la fase estacionària és retardar el pas dels components de la mostra. Els diferents components que constitueixen la mostra passen a través del sistema a velocitats diferents, de manera que se separen en el temps. Cadascun dels components té, doncs, un temps de pas característic. Aquest rep el nom de temps de retenció. La separació cromatogràfica és possible sempre que el temps de retenció de l'analit és diferent al temps de retenció de la resta dels components que constitueixen la mostra.

La cromatografia iònica (CI) és un mètode que permet separar les molècules basant-se en les propietats de càrrega elèctrica. Com totes les cromatografies, independentment del tipus, està composta per la fase mòbil i la fase estacionària. La fase estacionària insoluble porta càrregues electrostàtiques fixes, que retenen els contraions mòbils que es poden intercanviar per ions de la fase mòbil. Aquesta acostuma a ser una dissolució aquosa d'algun dissolvent orgànic miscible en aigua que conté espècies iòniques generalment en forma de *buffer*, sistema format per un àcid feble i la seva base conjugada (o a la inversa), que s'oposa a les grans variacions de pH que hi pugui haver en una dissolució aquosa. Els ions d'aquesta dissolució competeixen amb els analits pels llocs buits de la fase estacionària.

El principi fonamental de la CI és que les molècules carregades s'adhereixen als bescanviadors de manera reversible, de manera que aquestes molècules es poden associar o dissociar canviant l'ambient iònic. Els bescanviadors iònics acostumen a ser polímers que tenen grups carregats units. Poden ser bescanviadors aniònics quan són portadors de càrregues positives que uneixen anions de manera reversible; o bescanviadors catiònics si són portadors de grups amb càrrega negativa que uneixen cations de manera reversible.

La separació mitjançant bescanviadors iònics es realitza, de forma general, en dues fases: en la primera, les espècies a separar s'uneixen al bescanviador emprant condicions que donen lloc a una unió forta i estable; a continuació, s'elueix de la columna amb *buffers* de diferents pH o diferent força iònica, competint pels components del *buffer* amb el material per als llocs d'unió. El procés descrit es representa amb la següent reacció:



Essent R^+A^- un bescanviador aniònic i A^- , B^- anions en dissolució (Snyder i Kirkland, 1979; Weiss, 2004).

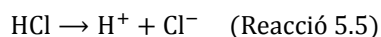
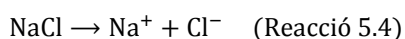
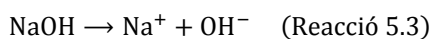
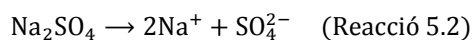
L'equip emprat al laboratori per a dur a terme la cromatografia, que ha permès determinar la concentració de les diferents mostres preses en la planta pilot d'EDMB, són dos cromatògrafs iònics (DIONEX, ICS 1000 - 1100) amb un mostrejador automàtic (Figura 5.16).



Figura 5.16. Cromatògraf iònic DIONEX ICS 1000-1100

La concentració màxima suportada pel cromatògraf és de 300 parts per milió (ppm) per a cadascun dels ions, de manera que totes aquelles mostres la concentració de les qual és superior a aquest valor han de ser diluïdes abans d'analitzar-les.

Així doncs, el primer que cal fer abans de dur a terme la cromatografia és la dilució de les mostres en aigua. Per fer-ho, s'empra el valor de concentració de la mostra calculat a partir de la conductivitat. Coneguda aquesta concentració, es pot determinar la concentració d'anions i cations de la mostra a partir dels pesos moleculars (PM) i l'estequiometria de les reaccions de dissociació de les quatre dissolucions.



Tenint en compte les reaccions anteriors es pot escriure, de forma genèrica, l'expressió que permet calcular la concentració d'anions i cations en les mostres dels quatre tipus de dissolució.

$$C_{\text{cations}} = \frac{C_{\text{mostra}} \times PM_{\text{cati3}}}{PM_{\text{mostra}}} \quad (\text{Eq. 5.8})$$

essent C_{mostra} la concentraci3 determinada a partir de la conductivit3, i els PM obtinguts de la Taula 5.5, segons correspongui. Aquesta expressi3 3s v3lida per als cations de les dissolucions de base, de sal i d'3cid, ja que l'estequiometria de les reaccions corresponents s3n 1 a 1.

Esp3cie qu3mica	PM (g/mol)
Na⁺	23
SO₄²⁻	96,1
Cl⁻	35,5
H⁺	1
OH⁻	17
Na₂SO₄	142,1
NaOH	40
NaCl	58,5
HCl	36,5

Taula 5.5. Pesos moleculars

En el cas dels cations de la dissoluci3 d'el3ctrode, l'expressi3 anterior es modifica incloent el coeficient estequiom3tric corresponent, al ser una reacci3 1 a 2:

$$C_{\text{cations}} = \frac{2 \times C_{\text{mostra}} \times PM_{\text{cati3}}}{PM_{\text{mostra}}} \quad (\text{Eq. 5.9})$$

Pel cas del c3lcul de la concentraci3 d'anions, s'emptra la mateixa expressi3 per a les quatre dissolucions, ja que en tots els casos la reacci3 3s 1 a 1.

$$C_{\text{anions}} = \frac{C_{\text{mostra}} \times PM_{\text{ani3}}}{PM_{\text{mostra}}} \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Coneguda la concentraci3 d'anions i cations es pot determinar quina diluci3 3s la necess3ria per no superar la concentraci3 m3xima suportada pel cromat3graf. Per poder determinar la diluci3 necess3ria, s'emptra les següents expressions:

$$\text{Diluci3} = \frac{C_{\text{cations}}}{C_{\text{mostra}}} \quad (\text{Eq. 5.11}) \quad \text{o} \quad \text{Diluci3} = \frac{C_{\text{anions}}}{C_{\text{mostra}}} \quad (\text{Eq. 5.12})$$

Un cop coneguda la diluci3 i sabent el volum del matr3s en qu3 es prepara la diluci3, es pot calcular quin volum de mostra s'ha de prendre per preparar la diluci3 de la concentraci3 desitjada:

$$V_{\text{mostra}} = \frac{V_{\text{total}}}{\text{Dilució}} \quad (\text{Eq. 5.13})$$

D'aquesta manera, es pren el volum calculat amb l'ajuda d'una micro-pipeta i es dilueix amb aigua MILLIQ en un matràs de 50mL. El matràs s'enrasa amb l'ajuda d'una pipeta Pasteur. El material necessari per dur a terme les dilucions es recull en la Taula 5.6.

Material
Matràs aforat 50 mL
Micro-pipeta
Pipeta Pasteur
Aigua MILLIQ

Taula 5.6. Material per a les dilucions

Un cop preparades les dilucions es preparen els patrons d'anions i de cations, tenint en compte les concentracions de les dilucions. Els patrons han de cobrir el rang de concentracions de les dilucions, de manera que les dilucions quedin en la regió central de la recta de calibrat que es duu a terme amb els patrons. Els patrons de cations contenen només Na^+ , mentre que els patrons dels anions contenen Cl^- i SO_4^{2-} . La preparació dels patrons es duu a terme amb l'ajuda del material recollit en la Taula 5.7.

Material
Matràs aforat 1000 mL
Matràs aforat 500 mL
Matrassos aforats 100 mL
Pipetes (10, 20, 25, 50 mL) i pera
Micro-pipeta 5 mL
Pipeta Pasteur
Aigua MILLIQ

Taula 5.7. Material per als patrons

En primer lloc, es prepara el patró mare per cadascun dels cations i anions presents en les mostres. Per preparar el patró mare de Na^+ es pesa la massa de NaCl tabulada en les dades del cromatògraf i es dissol en aigua MILLIQ, en el matràs de 1000mL, enrasant-lo amb l'ajut d'una pipeta Pasteur. Per preparar els patrons mare de Cl^- i SO_4^{2-} es segueix el mateix procediment, pesant NaCl i Na_2SO_4 , respectivament. Les masses tabulades es calculen per a la preparació de dissolucions de concentració 1000 ppm. D'aquesta manera, considerant les reaccions (5.2) a (5.4) i els pesos moleculars tabulats en la Taula 5.5, es pot determinar la massa necessària per preparar 1L de dissolució:

- Patró mare de Na^+ :

$$1 \text{ L} \times \frac{1000 \text{ mg Na}^+}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g Na}^+}{1000 \text{ mg Na}^+} \times \frac{1 \text{ mol Na}^+}{23 \text{ g Na}^+} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Na}^+} \times \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 2,54 \text{ g NaCl}$$

- Patró mare de Cl^- :

$$1 \text{ L} \times \frac{1000 \text{ mg Cl}^-}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g Cl}^-}{1000 \text{ mg Cl}^-} \times \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{35,5 \text{ g Cl}^-} \times \frac{1 \text{ mol NaCl}}{1 \text{ mol Cl}^-} \times \frac{58,5 \text{ g NaCl}}{1 \text{ mol NaCl}} = 1,64 \text{ g NaCl}$$

- Patró mare de SO_4^{2-} :

$$1 \text{ L} \times \frac{1000 \text{ mg SO}_4^{2-}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ g SO}_4^{2-}}{1000 \text{ mg SO}_4^{2-}} \times \frac{1 \text{ mol SO}_4^{2-}}{96,1 \text{ g SO}_4^{2-}} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol SO}_4^{2-}} \times \frac{142,1 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} = 1,47 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

Un cop preparats els patrons mare es poden preparar els patrons per a l'anàlisi de les mostres. Amb una pipeta es pren el volum de patró mare necessari per preparar el patró de concentració més gran i s'aboca en el matràs de 500 mL. S'enrasa amb aigua, amb l'ajuda d'una pipeta Pasteur. A partir d'aquest patró es preparen la resta, seguint el mateix procediment però emprant els matrassos de 100 mL.

A continuació, es preparen els eluents catiònic i aniònic (material de la Taula 5.8.), dissolucions d'àcid meta-sulfònic (CH_3SO_3) i carbonat i bicarbonat de sodi (Na_2CO_3 i NaHCO_3), respectivament.

Material	Reactius
Matrassos aforats 2000 mL amb tap	Àcid meta-sulfònic
Espàtula	NaHCO_3
Vidre de rellotge	Na_2CO_3
Balança	Aigua MILIQ
Micropipeta 5 mL	
Pipeta Pasteur	

Taula 5.8. Material i reactius necessaris per a la preparació dels eluents

Per a l'eluent catiònic, es pren 3,9 mL d'àcid meta-sulfònic i es dissol en aigua MILIQ en un matràs aforat de 2000mL. Per a l'eluent aniònic, es pesen 0,954 g de carbonat de sodi (Na_2CO_3) i 0,134 g d'hidrogen carbonat de sodi (NaHCO_3) i es dissolen en aigua MILIQ en un matràs aforat de 2000 mL. S'enrasen amb l'ajuda d'una pipeta Pasteur. Cal tenir present el consum d'eluent (1 mL/min), el nombre de mostres a analitzar i el temps de retenció dels analits de les mostres, d'aquesta manera és possible determinar la quantitat d'eluent necessària.

Finalment, les mostres es filtren amb l'ajut d'un filtre de 20 µm i una xeringa. S'escriu la seqüència de mostres a passar pel cromatògraf a l'ordinador. Cal tenir present que cada 12 mostres, així com entre mostres de diferents analits, cal passar dos blancs. Un cop escrita la seqüència, s'introdueixen les mostres al mostrejador automàtic en l'ordre marcat en la seqüència, tal i com es pot observar en la Figura 5.17.



Figura 5.17. Seqüència dels vials al mostrejador automàtic

L'anàlisi quantitativa dels components d'una dissolució mitjançant cromatografia es divideix en diversos passos. En primer lloc, les mostres agafades a la plana pilot d'EDMB s'han preparat, com s'ha explicat anteriorment, per a poder passar pel cromatògraf. En el cromatògraf es dona la separació i la detecció. Finalment, es processa el senyal obtingut pel cromatògraf amb l'ajuda d'un software instal·lat a l'ordinador. Cal assumir que s'ha emprat el cromatògraf en les condicions òptimes per a l'anàlisi dels components presents en les mostres.

En l'avaluació dels senyals obtinguts de l'anàlisi de les mostres, s'ha de determinar els paràmetres que proporcionen informació sobre la composició química. En la cromatografia, es registren una sèrie de senyals a la sortida del detector que reben el nom de cromatograma. La informació qualitativa es deriva del temps de retenció, determinat pel procés cromatogràfic. El temps de retenció també depèn de les propietats termodinàmiques de la fase estacionària i dels soluts. La informació quantitativa prové de l'àrea compresa sota la senyal. Està determinada pel procés de mesura i de les propietats del detector. Així doncs, se suposa que el component de la mostra s'elueix de forma quantitativa respecte de la columna analítica.

Per a dur a terme l'avaluació quantitativa d'un cromatograma es determina l'àrea del pic o la mesura d'aquells paràmetres que són proporcionals a aquesta àrea (altura del pic, àrea del pic mitjançant la multiplicació de l'altura del pic i mitja amplada, triangulació). En la Figura 5.18 s'observen aquests paràmetres, essent H l'alçada del pic i W la seva amplada.

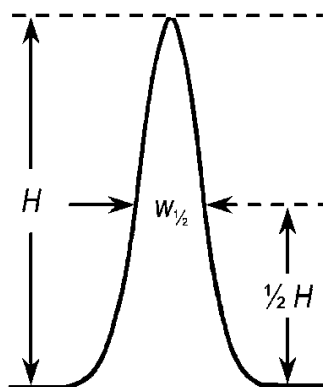


Figura 5.18. Paràmetres del cromatograma [Weiss, 2004]

La determinació d'aquests paràmetres es pot dur a terme de forma manual o de forma automàtica, ja sigui electrònica o digital. Al laboratori es determina l'àrea del pic de manera electrònica gràcies al software instal·lat a l'ordinador. Aquest software permet controlar i seguir el sistema cromatogràfic, calcular l'àrea dels pics, així com el temps de retenció i la composició de la mostra sobre la base de les dades obtingudes a partir del calibratge de l'equip.

Així doncs, el software instal·lat a l'ordinador proporciona el valor de la concentració d'ions de cadascuna de les mostres. En aquest cas es tracta de la concentració d'ions Na^+ , Cl^- i SO_4^{2-} en ppm. Coneguda la concentració d'aquests ions és possible determinar la concentració de cadascuna de les dissolucions estequiomètricament.

- Concentració Na_2SO_4 :

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\text{g/L}) = C_{\text{Na}^+}(\text{g/L}) \times \frac{\text{PM}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\text{g/mol})}{2 \times \text{PM}_{\text{Na}^+}\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad (\text{Eq. 5.14})$$

Essent 2 el nombre de mols de Na^+ per cadascun de Na_2SO_4 . A partir de la concentració de Na^+ obtinguda de l'anàlisi cromatogràfica i transformada a g/L i prenent els pesos moleculars de la Taula 5.5, es pot determinar la concentració de Na_2SO_4 . Aquest mateix càlcul es pot efectuar a partir de la concentració d'ió SO_4^{2-} . En aquest cas, el càlcul seria el següent:

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\text{g/L}) = C_{\text{SO}_4^{2-}}(\text{g/L}) \times \frac{\text{PM}_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\text{g/mol})}{\text{PM}_{\text{SO}_4^{2-}}\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad (\text{Eq. 5.15})$$

Tenint en compte les mateixes consideracions preses en el càlcul de la concentració de Na_2SO_4 a partir de la concentració de Na^+ .

- Concentració NaOH:

$$C_{\text{NaOH}}(\text{M}) = \frac{C_{\text{Na}^+}(\text{g/L})}{\text{PM}_{\text{Na}^+}(\text{g/mol})} \quad (\text{Eq. 5.16})$$

Prenent la concentració de Na^+ obtinguda mitjançant la cromatografia iònica, expressant-la en g/L i emprant el pes molecular del Na^+ , obtingut en la Taula 5.5.

- Concentració NaCl:

$$C_{\text{NaCl}}(\text{g/L}) = C_{\text{Na}^+}(\text{g/L}) \times \frac{\text{PM}_{\text{NaCl}}(\text{g/mol})}{\text{PM}_{\text{Na}^+}\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad (\text{Eq. 5.17})$$

De la mateixa manera que s'ha fet per determinar la concentració de Na_2SO_4 a partir de la concentració de Na^+ , també es pot determinar la concentració de NaCl a partir de la concentració de Cl^- , essent ara la relació entre mols 1 a 1 i obtenint els pesos moleculars de la Taula 5.5. Així doncs, de manera anàloga a l'emprada per a la determinació a partir de Na^+ , es té:

$$C_{\text{NaCl}}(\text{g/L}) = C_{\text{Cl}^-}(\text{g/L}) \times \frac{\text{PM}_{\text{NaCl}}(\text{g/mol})}{\text{PM}_{\text{Cl}^-}\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} \quad (\text{Eq. 5.18})$$

Extraient els pesos moleculars de la Taula 5.5.

- Concentració HCl:

$$C_{\text{HCl}}(\text{M}) = \frac{C_{\text{Cl}^-}(\text{g/L})}{\text{PM}_{\text{Cl}^-}(\text{g/mol})} \quad (\text{Eq. 5.19})$$

Emprant la concentració de Cl^- obtinguda mitjançant la cromatografia iònica, expressant-la en g/L i emprant el pes molecular del Cl^- , obtingut en la Taula 5.5.

5.3.3. Valoració àcid-base o anàlisi volumètrica

La concentració de les mostres de base i d'àcid es determina amb un tercer mètode d'anàlisi, la valoració o anàlisi volumètrica.

Una anàlisi volumètrica o volumetria consisteix en la mesura del volum de solució d'un reactiu necessari per reaccionar estequiomètricament amb la substància que es vol determinar. La concentració de la solució analit es determina mitjançant l'addició de valorant o solució patró, de concentració coneguda. La valoració s'atura en el punt en el qual la reacció és estequiomètricament completa, és a dir, s'arriba al nombre de mols necessaris perquè la reacció tingui lloc segons la seva estequiometria. Aquest punt rep el nom de punt d'equivalència.

Per dur a terme la valoració de les mostres s'ha emprat un valorador automàtic METTLER TOLEDO T50, corresponent a la Figura 5.19.



Figura 5.19. Valorador automàtic METTLER TOLEDO T50

En primer lloc, es preparen les dissolucions patró per dur a terme la valoració de les mostres àcides i bàsiques provinents de la planta pilot d'EDMB. Per valorar les mostres d'HCl s'empra una solució patró de NaOH de concentració 1M, mentre que per valorar les mostres de NaOH s'usa HCl 1M com a valorant. Ambdues dissolucions es preparen de forma anàloga a l'explicada en la preparació de les dissolucions inicials.

Seguidament, es col·loquen les mostres obtingudes de la planta pilot d'EDMB en el mostrejador automàtic del valorador. Aquest té una capacitat per a 9 mostres i un blanc, que permet la neteja dels elements del valorador que entren en contacte amb la mostra per evitar la contaminació entre mostres. Cal tenir la precaució de diluir aquelles mostres de concentració elevada, per tal d'evitar que sigui necessari afegir més de 20 mL de valorant. Aquesta limitació ve donada pel volum màxim

dels vasos de mostra del valorador automàtic. El volum d'aquests vasos és de 60mL, dels quals 40mL corresponen a la mostra i els restants són els que es podran emplenar amb el valorant. Per a preparar les dilucions, s'agafa una quantitat prefixada de mostra amb una pipeta (5mL, 10mL, 20mL) i es diposita en el vas de mostra del valorador, en el que es dissol amb aigua MILIQ.

El software del valorador té en compte la dilució realitzada i dóna el valor de la concentració de la mostra de forma automàtica.

6. ANÀLISI DELS RESULTATS

6.1. Determinació de la concentració a partir de la conductivitat

La planta pilot d'EDMB proporciona, en tot moment, el valor de les conductivitats de les quatre dissolucions dels circuits de la planta. Alhora, es mesura la conductivitat de les mostres preses durant el transcurs de l'experiment en un conductímetre extern. Prenent els valors de les conductivitats mesurades in-line i representant-los en front del temps, es pot obtenir una representació gràfica que permet observar la tendència al llarg de l'experiment (Figura 6.1).

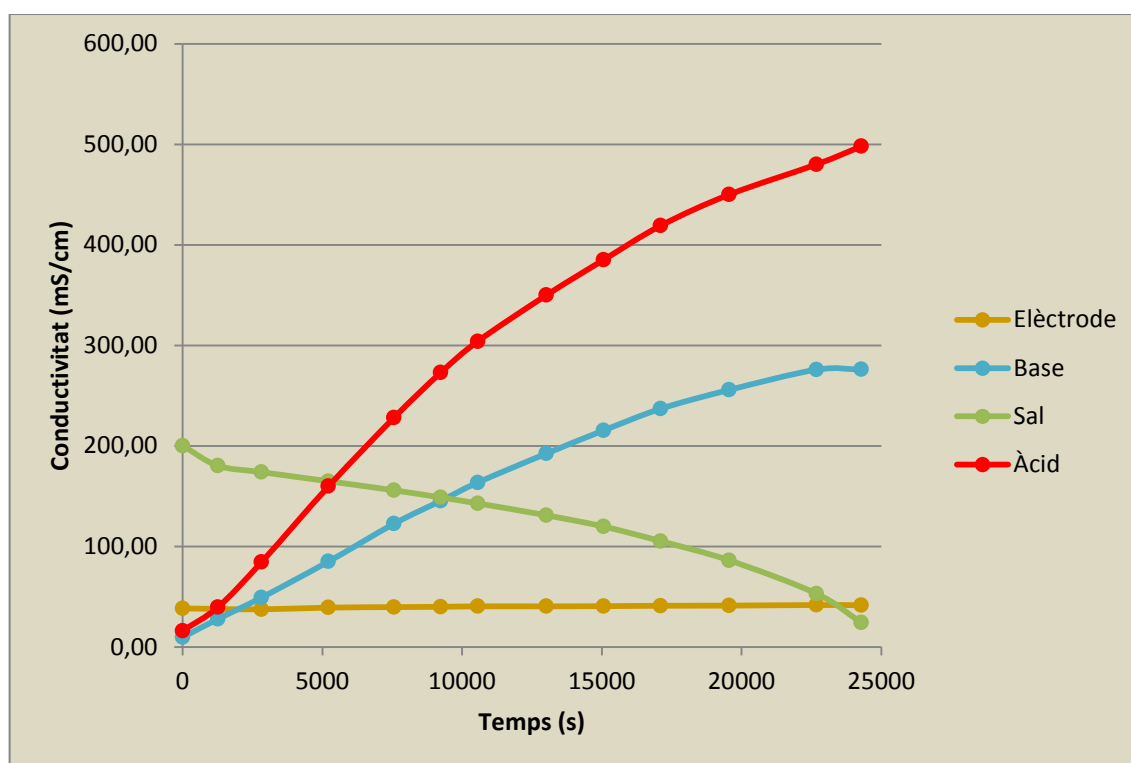


Figura 6.1. Conductivitat en front del temps

La representació de la conductivitat també es pot dur a terme enfrontant la conductivitat mesurada de forma externa mitjançant el conductímetre i el número de mostra corresponent (Figura 6.2).

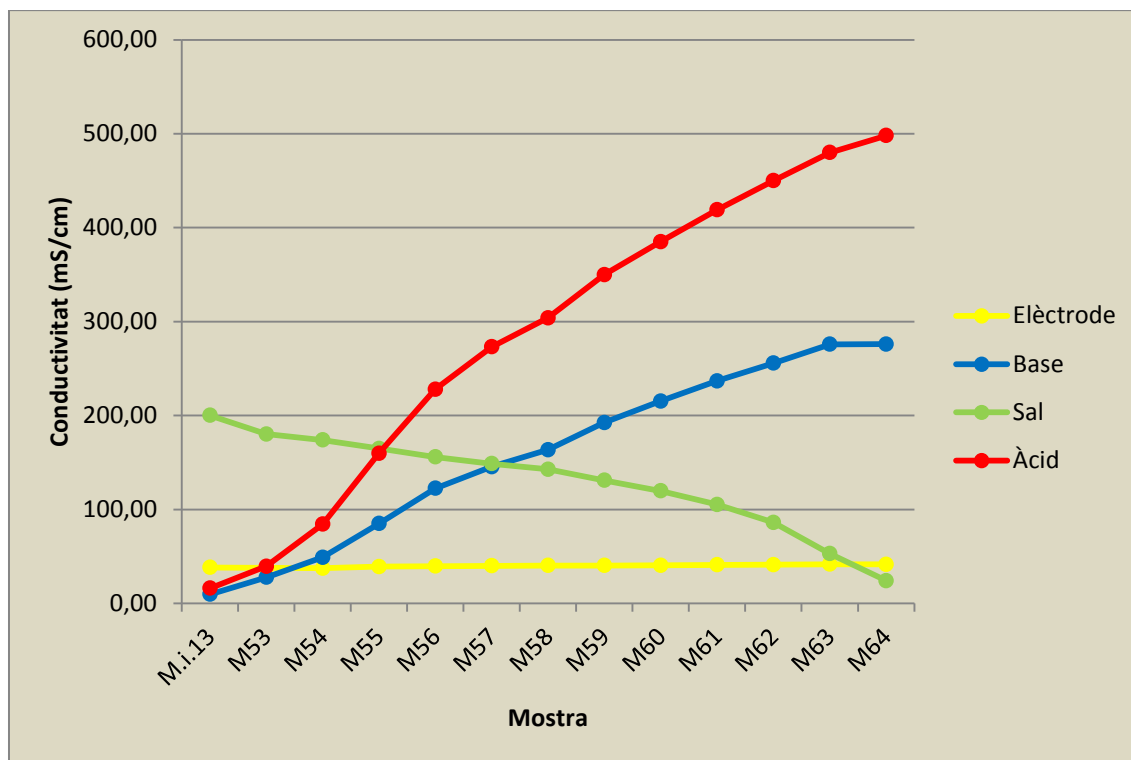


Figura 6.2. Conductivitat en front número de mostra

En ambdues representacions gràfiques s'identifica l'elèctrode (Na_2SO_4) de color groc (I), la base (NaOH) en blau (II), la sal (NaCl) en verd (III) i l'àcid (HCl) en vermell (IV).

Un cop determinada la conductivitat de les diferents mostres preses a la planta pilot, es pot conèixer la concentració d'aquestes. Per a fer-ho, s'empren les dades teòriques tabulades (Taula 6.1) que relacionen la conductivitat amb la concentració per a cadascun dels compostos (Na_2SO_4 , NaOH , NaCl , HCl).

% massa	0,5	1	2	5	10	15	20	25
Na_2SO_4	5,9	11,2	19,8	42,7	71,3	91,1	109	
NaOH	24,8	48,6	93,1	206				
NaCl	8,2	16	30,2	70,1	126	171	204	222
HCl	45,1	92,9	183					

Taula 6.1. Conductivitat elèctrica κ (mS/cm) per a la concentració indicada (LIDE et al., 2003)

A partir de les dades tabulades (Taula 6.1) es determina una expressió que permeti calcular la concentració de les mostres obtingudes dels quatre circuits de la planta pilot a partir de la conductivitat, coneguda prèviament.

Així doncs, en fer la regressió dels valors tabulats s'obtenen quatre equacions de regressió (Taula 6.2), que relacionen la concentració en percentatge en massa (C) amb la conductivitat (κ) en mS/cm.

	Equació de regressió	Coefficient de determinació (R^2)
Na₂SO₄	$C = 0,0011\kappa^2 + 0,0636\kappa + 0,1834$	0,9997
NaOH	$C = 3 \cdot 10^{-5}\kappa^2 + 0,019\kappa + 0,0156$	1
NaCl	$C = 2 \cdot 10^{-6}\kappa^3 - 0,0004 \cdot 10^{-5}\kappa^2 + 0,1004 \cdot 10^{-5}\kappa - 0,4809$	0,9986
HCl	$C = 5 \cdot 10^{-6}\kappa^2 + 0,0098\kappa + 0,0476$	1

Taula 6.2 Equacions de regressió

Els valors de conductivitat obtinguts mitjançant la mesura amb el conductímetre extern se substitueix en l'equació de regressió corresponent. S'usen les conductivitats externes per causa de la limitació del sensor de conductivitat in-line pel corrent àcid. D'aquesta manera es determina la concentració en percentatge en massa. A partir d'aquest valor es calcula la concentració de la dissolució d'elèctrode en g Na₂SO₄/L i la de sal en g NaCl/L, mentre de NaOH i HCl se'n calcula la molaritat (M).

- Concentració Na₂SO₄:

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\text{g/L}) = \frac{C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}(\% \text{massa})}{100} \times \rho_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g/L}) \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Suposant $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ la densitat de l'aigua constant i igual a 1kg/dm³.

- Concentració NaOH:

$$C_{\text{NaOH}}(\text{M}) = \frac{C_{\text{NaOH}}(\% \text{massa}) \times \rho_{\text{NaOH}}(\text{g/L})}{100 \times \text{PM}_{\text{NaOH}}} \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Essent ρ_{NaOH} la densitat del NaOH constant i igual a 1,004kg/dm³ i PM_{NaOH} el pes molecular del NaOH (Taula 5.5).

- Concentració NaCl:

$$C_{\text{NaCl}}(\text{g/L}) = \frac{C_{\text{NaCl}}(\% \text{massa})}{100} \times \rho_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g/L}) \quad (\text{Eq. 6.3})$$

Suposant $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ la densitat de l'aigua constant i igual a 1kg/dm³.

- Concentració HCl:

$$C_{\text{HCl}}(\text{M}) = \frac{C_{\text{HCl}}(\% \text{ massa}) \times \rho_{\text{HCl}}(\text{g/L})}{100 \times \text{PM}_{\text{HCl}}} \quad (\text{Eq. 6.4})$$

Essent ρ_{HCl} la densitat del HCl constant i igual a $1,190 \text{ kg/dm}^3$ i PM_{HCl} el pes molecular del HCl (Taula 5.5).

Conegudes les concentracions es poden representar gràficament, de manera que s'observa l'evolució de les concentracions de cadascuna de les quatre dissolucions durant el període de funcionament de la planta pilot (Figura 6.3).

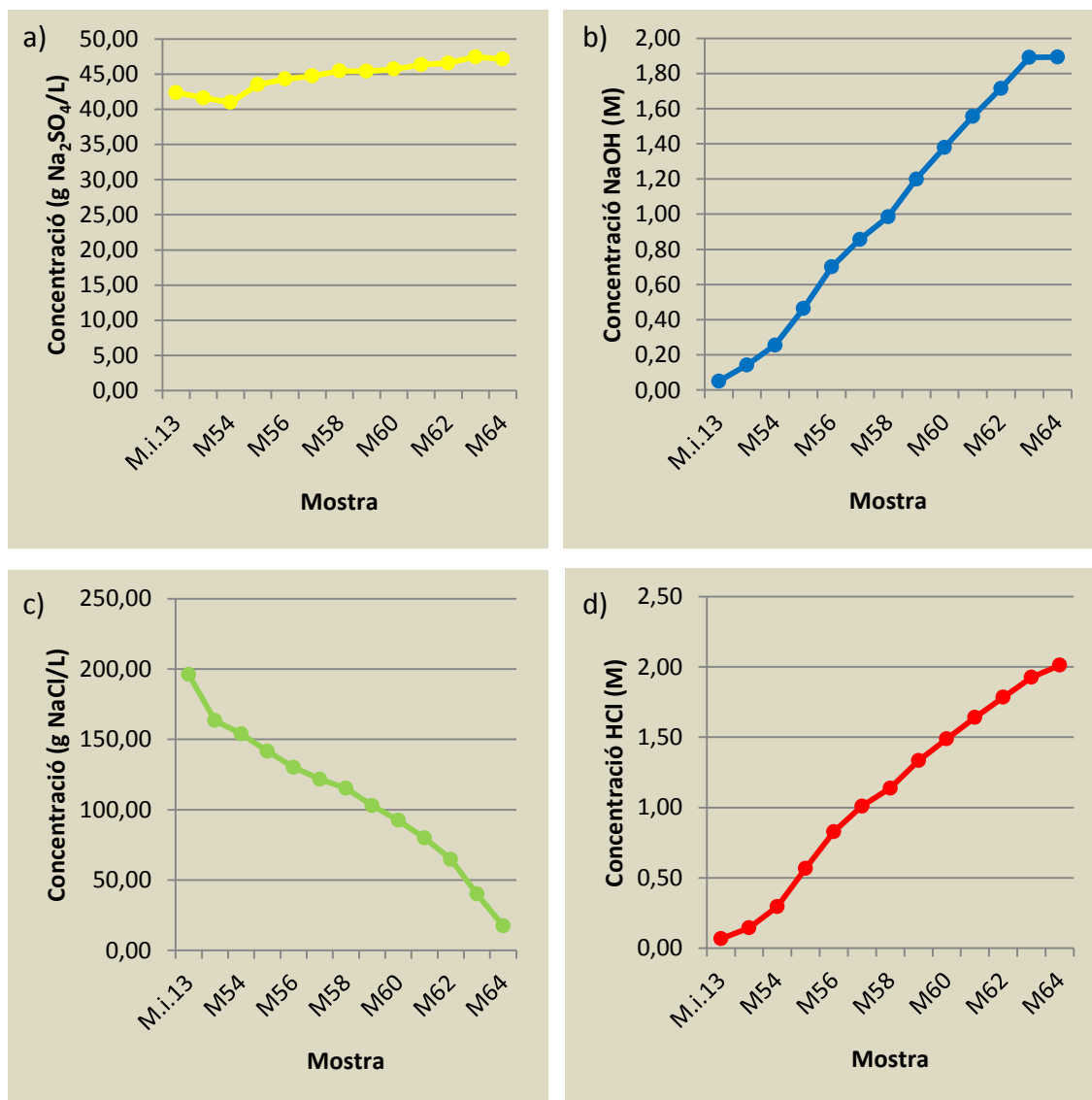


Figura 6.3. Evolució de la concentració de a) Na₂SO₄, b) NaOH, c) NaCl i d) HCl. (Determinació per conductivitat)

Tal i com es pot observar en la Figura 6.3, l'evolució de la concentració d'elèctrode (a) es manté constant durant l'experiment, ja que no interfereix amb les altres solucions durant el procés d'EDMB.

Per tal de poder comparar l'evolució de la concentració de les diferents substàncies amb major claredat, es canvia d'unitats la concentració de NaCl, passant de g NaCl/L a M dividint pel pes molecular del NaCl (Taula 5.5). El resultat es representa en la Figura 6.4.

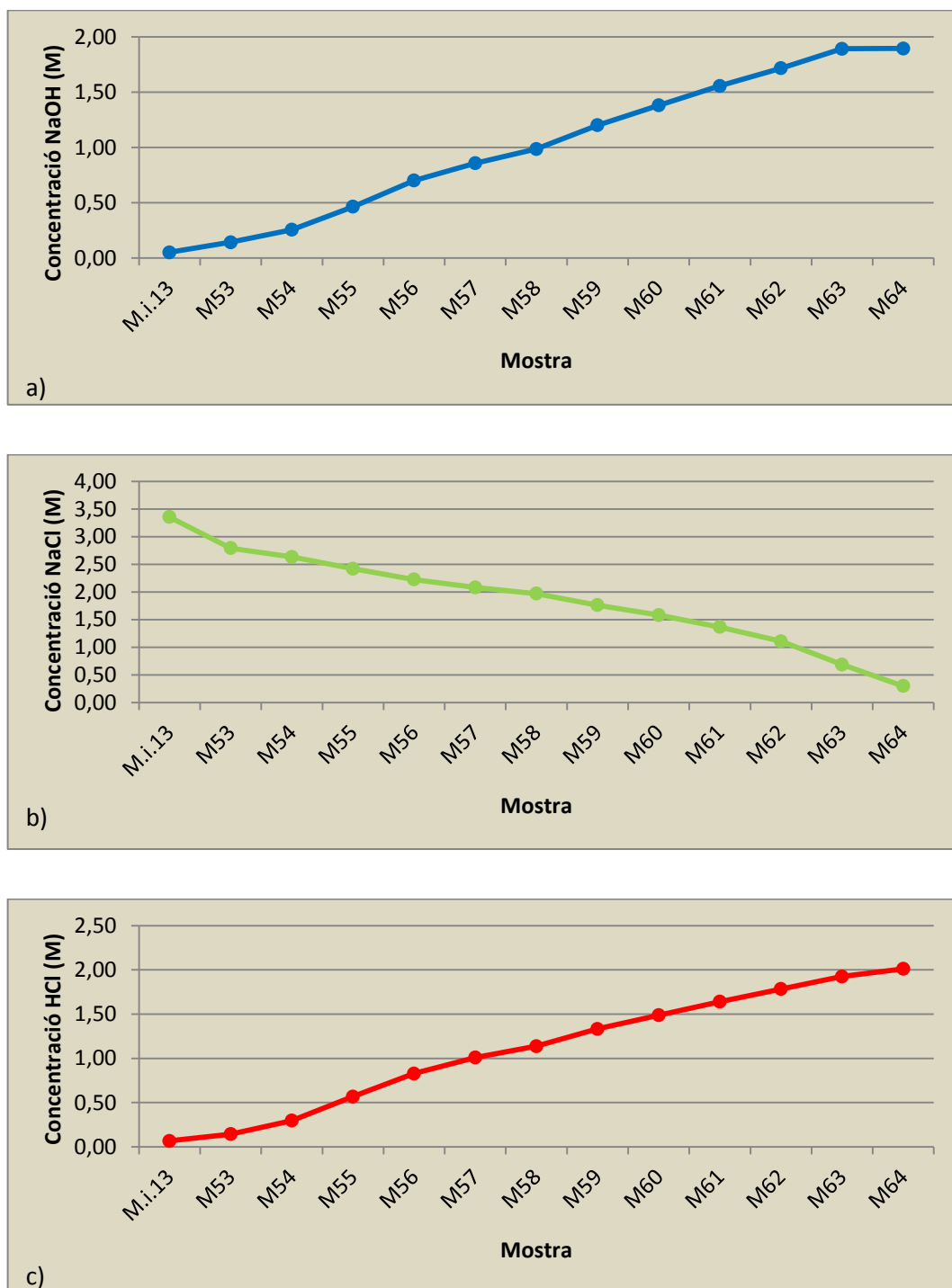


Figura 6.4. Evolució de la concentració (M) de a) NaOH, b) NaCl i c) HCl. (Determinació per conductivitat)

El NaOH (a) es concentra a mesura que avança l'experiment. La dissolució salina, al seu torn, redueix la concentració com a conseqüència del procés d'EDMB (b), mentre que l'HCl es concentra (c).

6.2. Determinació de la concentració a partir de la Cl

Un cop determinada la concentració de les dissolucions, es realitza la representació gràfica dels resultats (Figura 6.5).

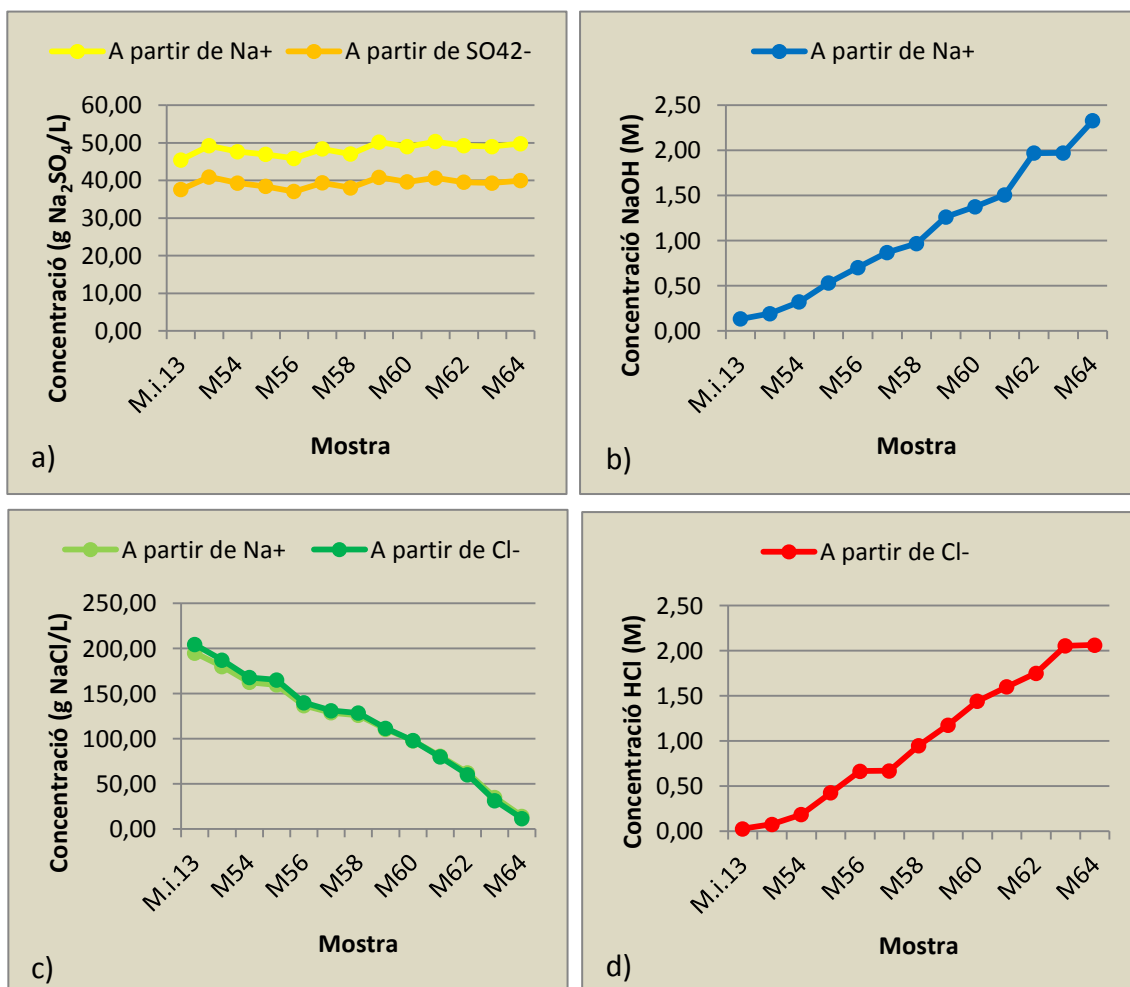


Figura 6.5. Evolució de la concentració de a) Na_2SO_4 , b) NaOH , c) NaCl i d) HCl . (Determinació per Cl)

Al gràfic (a) de la Figura 6.5 es representa la concentració del Na_2SO_4 a partir de la concentració de Na^+ i d'ió SO_4^{2-} . La comparativa entre ambdós càlculs mostra una lleugera diferència, possiblement pel fet que cadascun d'ells es determina a partir dels resultats d'una columna cromatogràfica diferent, l'aniónica i la catiónica, de manera que empren diferents eluents i diferents rectes de calibratge. Així doncs, la precisió pot variar entre una columna i l'altra per les desviacions en la

preparació dels patrons o de l'eluent, així com a l'estat de cadascuna de les columnes cromatogràfiques.

De manera anàloga que per a la determinació de la concentració a partir de la conductivitat, es transforma la concentració de la sal a M per tal de facilitar la visualització de la seva evolució al llarg de l'experiment (Figura 6.6).

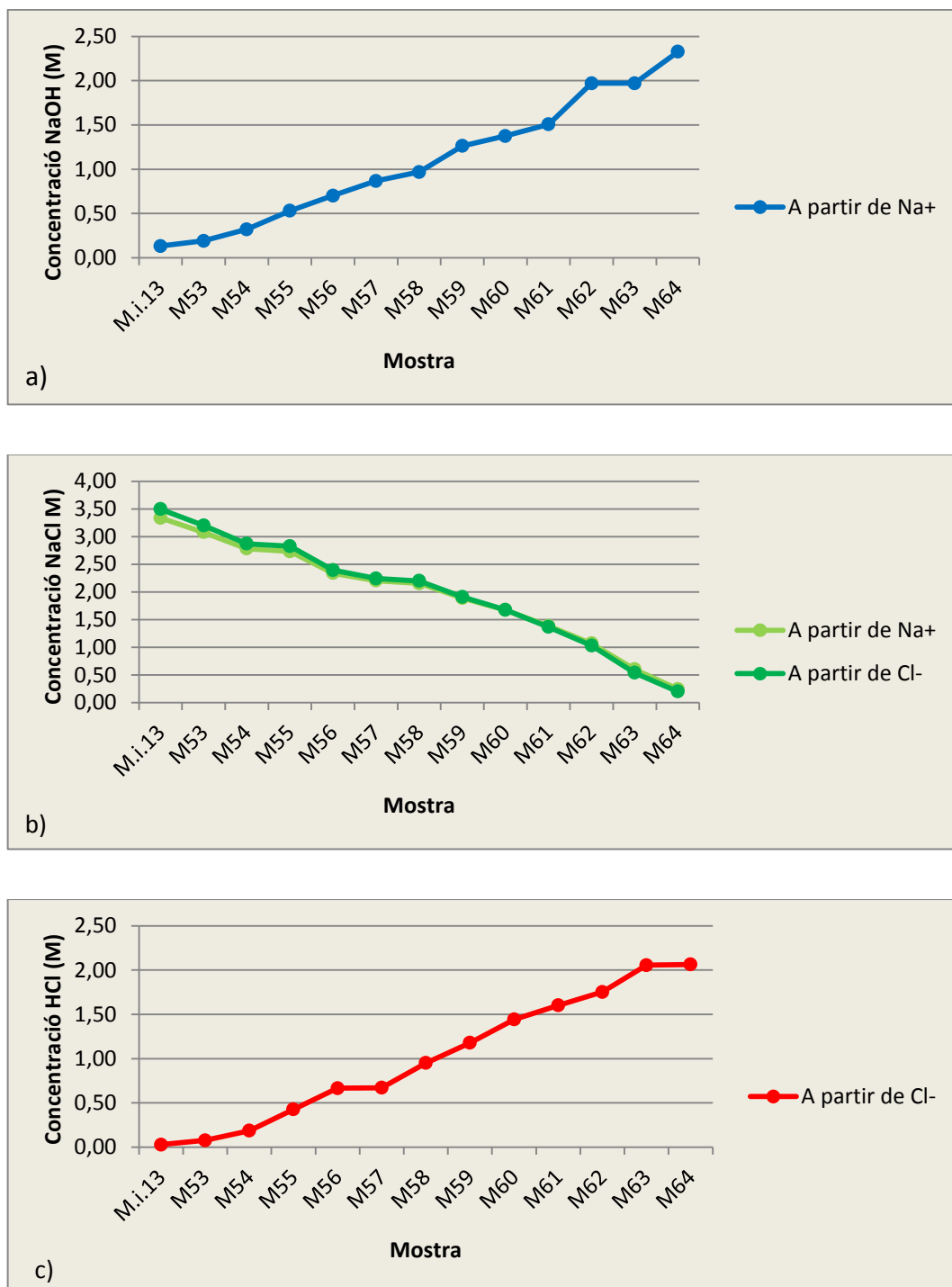


Figura 6.6. Evolució de la concentració (M) de a) NaCl, b) NaOH i c) HCl. (Determinació per Cl)

L'evolució de les concentracions que s'observa en aquests gràfics, com era d'esperar, segueix la mateixa tendència que la seguida pels resultats obtinguts a partir de les conductivitats, augmentant la concentració de les dissolucions bàsica (a) i àcida (c), al mateix temps que es va reduint la concentració de sal (b).

6.3. Determinació de la concentració a partir de la valoració

El valorador automàtic amb què es realitza l'anàlisi volumètrica de les mostres de NaOH i d'HCl permet conèixer la concentració d'aquestes dissolucions de manera directa. Els resultats obtinguts no necessiten cap transformació ja que aporta els resultats en forma de concentració molar.

Les concentracions obtingudes per aquest mètode es representen gràficament (Figura 6.7), de manera anàloga als dos mètodes anteriors.

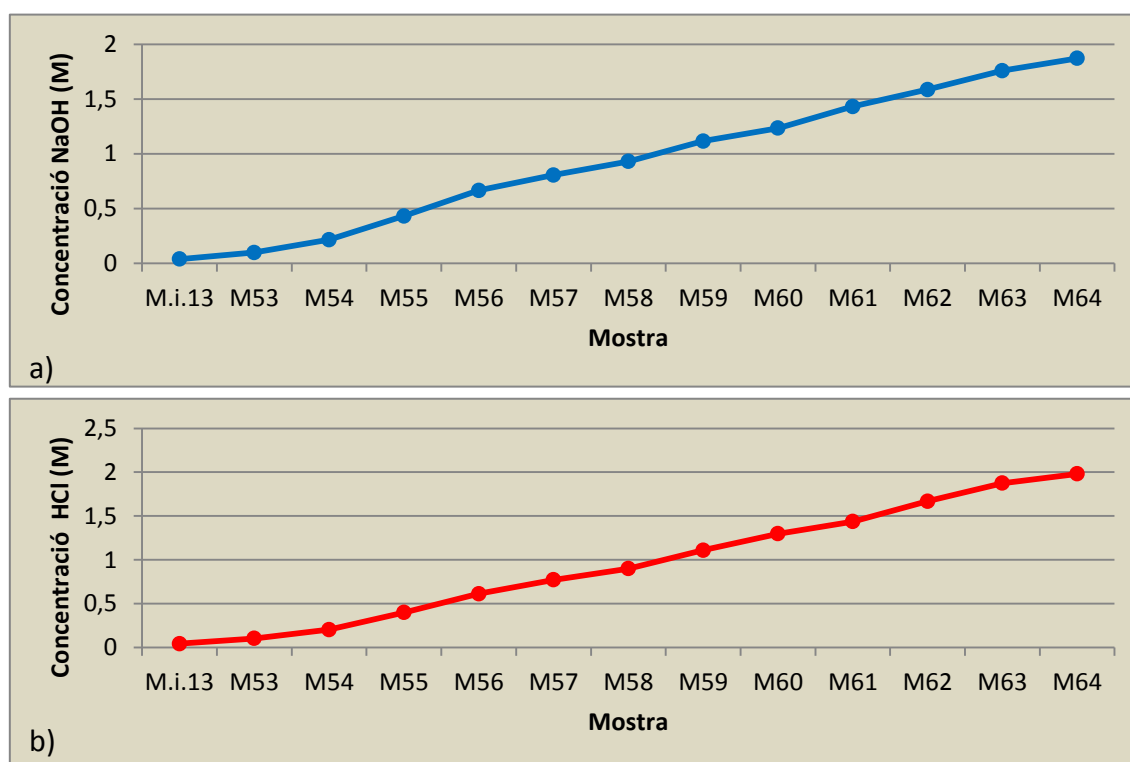


Figura 6.7. Evolució de la concentració de a) NaOH i b) HCl. (Determinació per valoració)

Els resultats obtinguts mitjançant la valoració segueixen la mateixa tendència que els obtinguts amb els dos primers mètodes, de manera que s'observa com la concentració de la dissolució bàsica (a) i de la dissolució àcida (b) augmenten amb el funcionament de la planta.

6.4. Comparativa dels resultats

Les concentracions de les quatre dissolucions que intervenen en el procés d'EDMB es determinen mitjançant tres mètodes d'anàlisi diferents. A continuació, es representa la concentració obtinguda amb els diferents mètodes d'anàlisi en un únic gràfic per a cadascuna de les quatre dissolucions (Figura 6.8 a Figura 6.13).

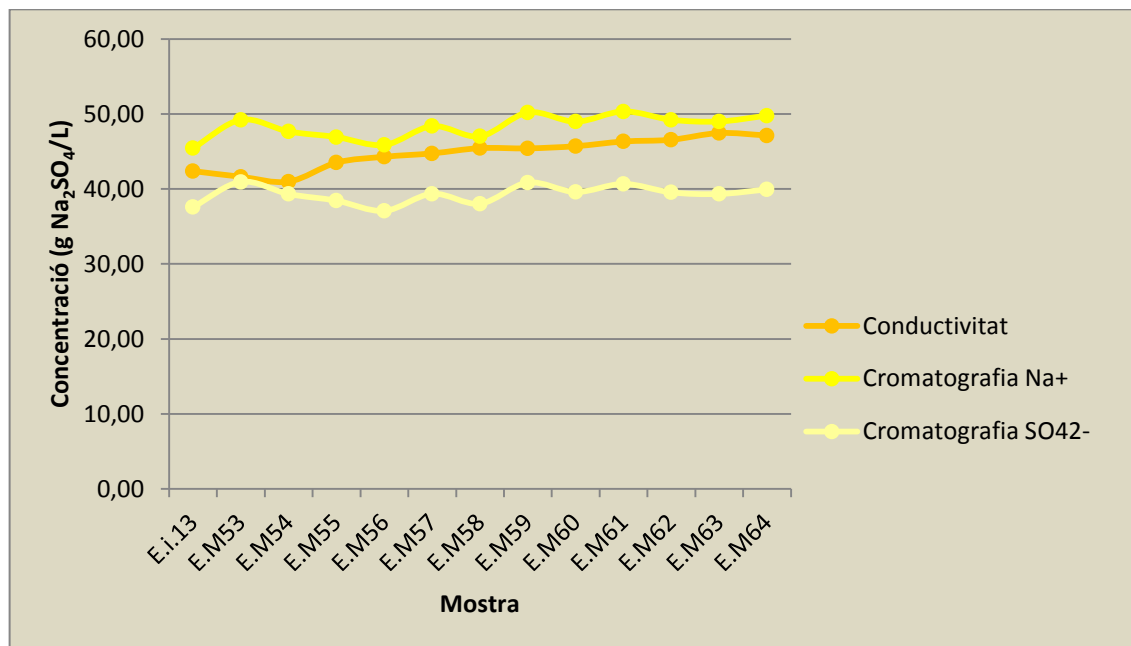


Figura 6.8. Comparativa entre mètodes per a la concentració de Na_2SO_4

En la Figura 6.8 es compara la concentració de l'elèctrode obtinguda amb les diferents tècniques d'anàlisi.

Es pot afirmar que la concentració d'elèctrode es manté constant al llarg de l'experiment. La concentració de la dissolució d'elèctrode no és determinant en el resultat final del procés d'EDMB i per aquest motiu no s'estudia la variabilitat entre metodologies d'anàlisi.

La Figura 6.9 es correspon a la representació gràfica de la concentració de dissolució bàsica determinada amb les diferents tècniques emprades al laboratori.

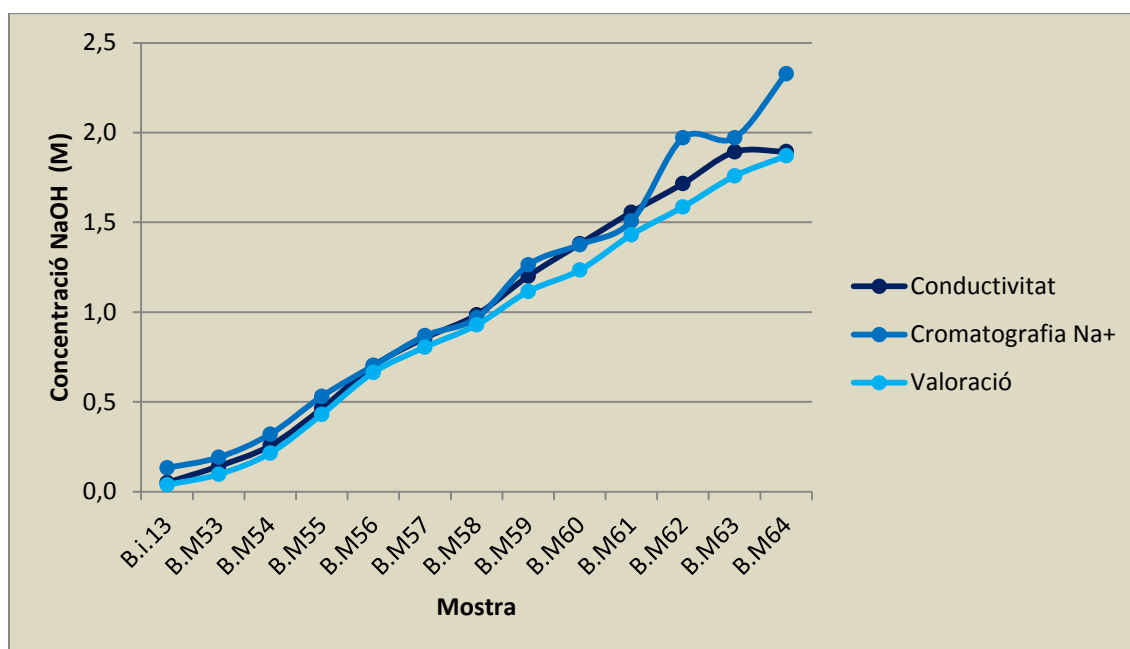


Figura 6.9. Comparativa entre mètodes per a la concentració de NaOH

La dissolució de NaOH tendeix a concentrar-se. La comparativa entre els resultats obtinguts pels diferents mètodes permet observar que pràcticament no existeix variabilitat entre els tres mètodes d'anàlisi emprats.

Un dels objectius d'aquest projecte és estudiar la possibilitat de recuperar, valoritzar i reutilitzar alguns dels components que constitueixen els corrents de rebuig procedents de processos de dessalinització. Així doncs, és rellevant conèixer la concentració final del corrent de NaOH, ja que és un dels factors que determinaran si l'EDMB és capaç d'assolir l'objectiu plantejat. Per aquest motiu, es comprova la variabilitat entre els mètodes emprats per determinar la concentració de la dissolució bàsica.

Es comprova mitjançant el test estadístic ANOVA (*ANalysis of VAriance*) si es poden considerar semblants els grups de dades obtinguts amb cadascun dels mètodes d'anàlisi emprats. Per a fer-ho, es suposa tres mètodes d'anàlisi emprats per determinar la concentració de les mostres: conductivitat (C), cromatografia iònica (CI) i valoració (V). Es considera que els mètodes no es troben bloquejats entre ells, ja que es realitzen en les mateixes condicions. A més, es planteja la hipòtesi nul·la (H_0) i la hipòtesi alternativa (H_1) següents:

$$H_0: \mu_C = \mu_{CI} = \mu_V$$

H_1 : alguna és diferent

On μ és la mitjana aritmètica. Prèviament a l'estudi estadístic, és necessari comprovar que es compleixen els supòsits en què es basa el test ANOVA (Marco i Rodero, 2010). Aquests supòsits són l'aleatorietat a l'hora de prendre les dades, la independència, la normalitat de les dades i la igualtat de les variàncies poblacionals. Dels quatre supòsits plantejats, els dos primers es compleixen atesa la metodologia emprada i la naturalesa del problema, respectivament. A més, per tal de comprovar el tercer supòsit es realitza el test de normalitat d'Anderson-Darling. Els resultats obtinguts s'exposen en la Taula 6.3. Tal com es pot visualitzar, en cada cas es disposa de distribucions normals de dades ja que s'obté un p-valor superior a 5%.

Test de normalitat Anderson-Darling	
Conductivitat	Positiu (p=0,622)
CI a partir de Na ⁺	Positiu (p=0,736)
Valoració	Positiu (p=0,820)

Taula 6.3. Resultats del test de normalitat d'Anderson-Darling

Per tal de comprovar el quart supòsit, es realitza el test de Bartlett per a la igualtat de les variàncies per a intervals de confiança del 95%, obtenint un p-valor de 0,892, superior a 5%. Una vegada comprovats els quatre supòsits, es realitza el test ANOVA (Figura 6.10) en què s'obté un p-valor de 0,849 i, per tant, superior al 5%. Per aquest motiu, s'accepta la hipòtesi nul·la (H_0) plantejada.

ANOVA unidireccional: C (NaOH) [M] vs. Concentració [M]

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Concentració [M]	2	0,147	0,073	0,16	0,849
Error	36	16,109	0,447		
Total	38	16,255			

S = 0,6689 R-cuad. = 0,90% R-cuad. (ajustado) = 0,00%

Nivel	N	Media	Desv.Est.
CI a partir de Na ⁺	13	1,0865	0,7193
Conductivitat	13	1,0071	0,6575
Valoració	13	0,9364	0,6267

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	
CI a partir de Na ⁺	(-----+-----+-----+-----+)
Conductivitat	(-----+-----+-----+-----+)
Valoració	(-----+-----+-----+-----+)

0,75 1,00 1,25 1,50

Desv.Est. agrupada = 0,6689

Figura 6.10. Resultats aportats per Minitab® en la realització de l'ANOVA

Es pot concloure, doncs, que per a la concentració de NaOH les variacions associades al mètode d'anàlisi emprat en la seva determinació no són significatives en front de la variabilitat detectada en l'estudi de la reproductibilitat.

Tal i com s'ha dit amb anterioritat, a mesura que la dissolució de NaOH es va concentrant, la dissolució de sal va reduint la seva concentració. En la Figura 6.9 es pot observar aquesta tendència, així com també es pot observar la baixa variabilitat entre els mètodes d'anàlisi emprats. En aquest cas es compara els resultats obtinguts a partir de la conductivitat amb els obtinguts a partir de la cromatografia iònica, tant a partir dels cations com dels anions.

Seguidament, es realitza la comparativa per a les concentracions de la dissolució de NaCl (Figura 6.11).

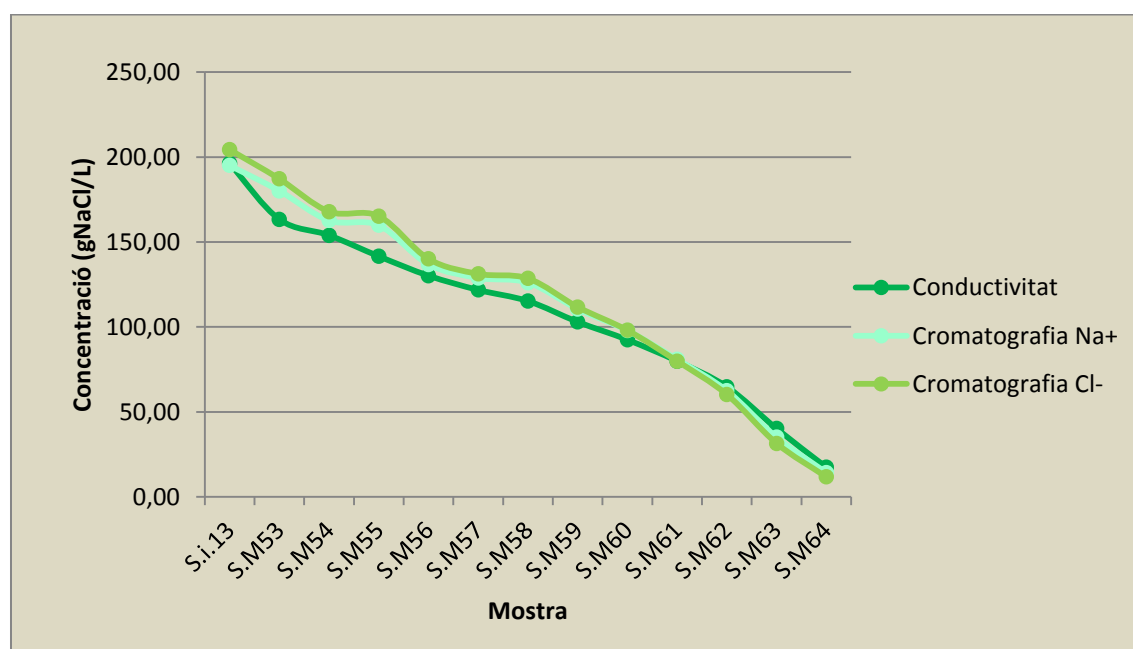


Figura 6.11. Comparativa entre mètodes per a la concentració de NaCl

De la mateixa manera que l'augment de la concentració de la base, la disminució de la concentració de sal és determinant a l'hora d'assolir els objectius marcats en el projecte. Així doncs, de la mateixa manera que s'ha fet amb les concentracions de la base, es realitza el test ANOVA per determinar la variabilitat entre els mètodes d'anàlisi usats per determinar la concentració de la dissolució de NaCl.

Per a fer-ho, se suposa tres mètodes d'anàlisi emprats per determinar la concentració de les mostres: conductivitat (C), cromatografia iònica a partir de Na^+ (CIC) i cromatografia iònica a partir de Cl^- (CIA).

Es considera que els mètodes no es troben bloquejats entre ells, ja que es realitzen en les mateixes condicions. A més, es planteja la hipòtesi nul·la (H_0) i la hipòtesi alternativa (H_1) següents:

$$H_0: \mu_C = \mu_{CIC} = \mu_{CIA}$$

H_1 : alguna és diferent

On μ és la mitjana aritmètica. De la mateixa manera que s'ha fet pel cas del NaOH, és necessari comprovar que es compleixen els supòsits (Marco i Rodero, 2010) en què es basa el test ANOVA. Dels quatre supòsits plantejats anteriorment, els dos primers es tornen a complir atesa la metodologia emprada i la naturalesa del problema, respectivament. A més, per tal de comprovar el tercer supòsit es torna a realitzar el test de normalitat d'Anderson-Darling. Els resultats obtinguts s'exposen en la Taula 6.4. Tal com es pot veure, en cada cas es disposa de distribucions normals de dades ja que s'obté un p-valor superior a 5%.

Test de normalitat Anderson-Darling	
Conductivitat	Positiu (p=0,995)
Cl a partir de Na ⁺	Positiu (p=0,906)
Cl a partir de Cl ⁻	Positiu (p=0,920)

Taula 6.4. Resultats del test de normalitat d'Anderson-Darling

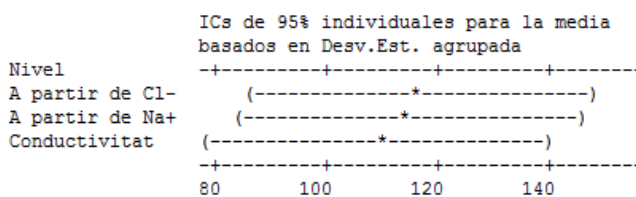
Per tal de comprovar el quart supòsit, es torna a realitzar el test de Bartlett per a la igualtat de les variàncies per a intervals de confiança del 95%, obtenint un p-valor de 0,869, superior a 5%. Una vegada comprovats els quatre supòsits, es realitza el test ANOVA (Figura 6.12Figura 6.10) en què s'obté un p-valor de 0,937 i, per tant, superior al 5%. Per aquest motiu, s'accepta la hipòtesi nul·la (H_0) plantejada.

ANOVA unidireccional: C (NaCl) [g/L] vs. Concentració [g/L]

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Concentració [g/L]	2	391	196	0,06	0,937
Error	36	108772	3021		
Total	38	109163			

S = 54,97 R-cuad. = 0,36% R-cuad. (ajustado) = 0,00%

Nivel	N	Media	Desv.Est.
A partir de Cl ⁻	13	116,71	58,97
A partir de Na ⁺	13	114,61	55,15
Conductivitat	13	109,19	50,45



Desv.Est. agrupada = 54,97

Figura 6.12. Resultats aportats per Minitab® en la realització de l'ANOVA

Es pot concloure, doncs, que per a la concentració de NaCl les variacions associades al mètode d'anàlisi emprat en la seva determinació tampoc són significatives en front de la variabilitat detectada en l'estudi de la reproductibilitat.

Finalment, es realitza la mateixa representació per a la dissolució d'HCl (Figura 6.13).

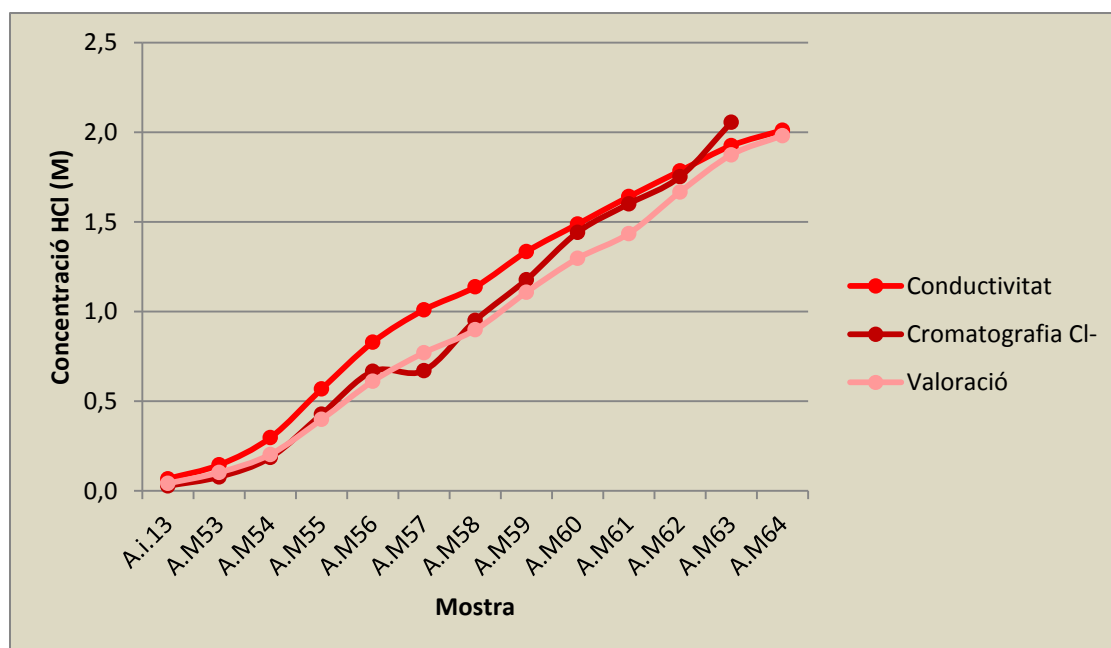


Figura 6.13. . Comparativa entre mètodes per a la concentració de HCl

Es pot observar com la concentració d'HCl augmenta durant el funcionament de la planta pilot d'EDMB. També es pot observar que la variabilitat entre els mètodes emprats per a la determinació de la concentració és baixa.

Observant els resultats obtinguts en tots els experiments realitzats, es pot concloure que no existeix variabilitat entre els mètodes d'anàlisi emprats.

6.5. Balanços de matèria

El correcte funcionament de la planta pilot d'EDMB es comprova mitjançant els balanços de matèria dels diferents components que intervenen en el procés. Al tractar-se d'un sistema tancat s'ha de complir la llei de conservació de la matèria o llei de Lavoisier segons la qual la matèria no es crea ni es destrueix, sinó que es transforma. Així doncs, la massa és sempre constant, és a dir, la massa que entra al sistema ha de sortir-ne o acumular-s'hi.

En el sistema estudiat s'ha de complir:

$$C(\text{Na}^+)_{\text{entrada}} = C(\text{Na}^+)_{\text{sortida}}$$

$$C(\text{Cl}^-)_{\text{entrada}} = C(\text{Cl}^-)_{\text{sortida}}$$

$$C(\text{SO}_4^{2-})_{\text{entrada}} = C(\text{SO}_4^{2-})_{\text{sortida}}$$

Per dur a terme els balanços de matèria s'empren els resultats obtinguts amb la Cl, ja que és l'únic mètode dels tres emprats que permet conèixer la concentració d'una espècie aliena a la dissolució estudiada. Per a cadascun dels experiments duts a terme es planteja una taula com la Taula 6.5, en la que s'introdueixen els valors de concentració de cada espècie obtinguts mitjançant Cl.

Exp. 12	INICI	g Na ⁺ /L	g Cl ⁻ /L	g SO ₄ ²⁻ /L	g H ⁺ /L	g OH ⁻ /L	FINAL	g Na ⁺ /L	g Cl ⁻ /L	g SO ₄ ²⁻ /L	g H ⁺ /L	g OH ⁻ /L
g Na ₂ SO ₄ /L	43,25	14,01		29,24			41,84	13,55		28,29		
M (NaOH)	0,09	2,17				1,60	1,23	28,20				20,85
g NaCl/L	98,18	38,60	23,42				0,02	0,01	0,01			
M (HCl)	0,11		3,94		0,11		0,77		27,39		0,77	
		54,78	27,37	29,24				41,77	27,40	28,29		
							Final-Inicial	-13,01	0,04	-0,95		

Taula 6.5. Taula model dels balanços de massa

Com a resultat de plantejar els balanços de matèria per a tots els experiments duts a terme s'observa que es compleix la conservació de la matèria. Cal fer referència, però, a les pèrdues en el circuit bàsic, les quals es veuen reflectides en els balanços de matèria en forma de diferència de massa negativa entre entrada i sortida de Na^+ . Aquestes pèrdues no interfereixen de forma negativa en el correcte funcionament de la planta pilot.

6.6. Influència del voltatge i de la densitat de corrent

Un dels factors determinants a l'hora de plantejar el disseny experimental ha estat la necessitat d'estudiar l'efecte del voltatge i de la densitat de corrent en el funcionament de la planta pilot. Amb aquest objectiu, es generen comparatives entre aquells experiments realitzats amb les mateixes concentracions inicials però diferents condicions de tensió i de densitat de corrent. Així doncs, en taules similars a la Taula 6.6 es recopilen les dades de concentració inicial i final treballant a diferents densitats de corrent ($0,2\text{kA/m}^2$ i $0,5\text{kA/m}^2$), a màxim voltatge (6V i 9V) i mantenint constant la concentració inicial de NaOH, NaCl i HCl.

		Base		Sal		Àcid	
U (V)	\bar{I} (kA/m^2)	C_{inicial} (M)	C_{final} (M)	C_{inicial} (g/L)	C_{final} (g/L)	C_{inicial} (M)	C_{final} (M)
5,94	0,12	0,11	0,15	52,66	39,84	0,13	0,18
8,94	0,44	0,10	0,71	52,98	0,01	0,12	0,88

Taula 6.6. C_{inicial} i C_{final} a diferent voltatge i densitat de corrent

Els resultats recollits en la Taula 6.6 es representen gràficament en la Figura 6.14.

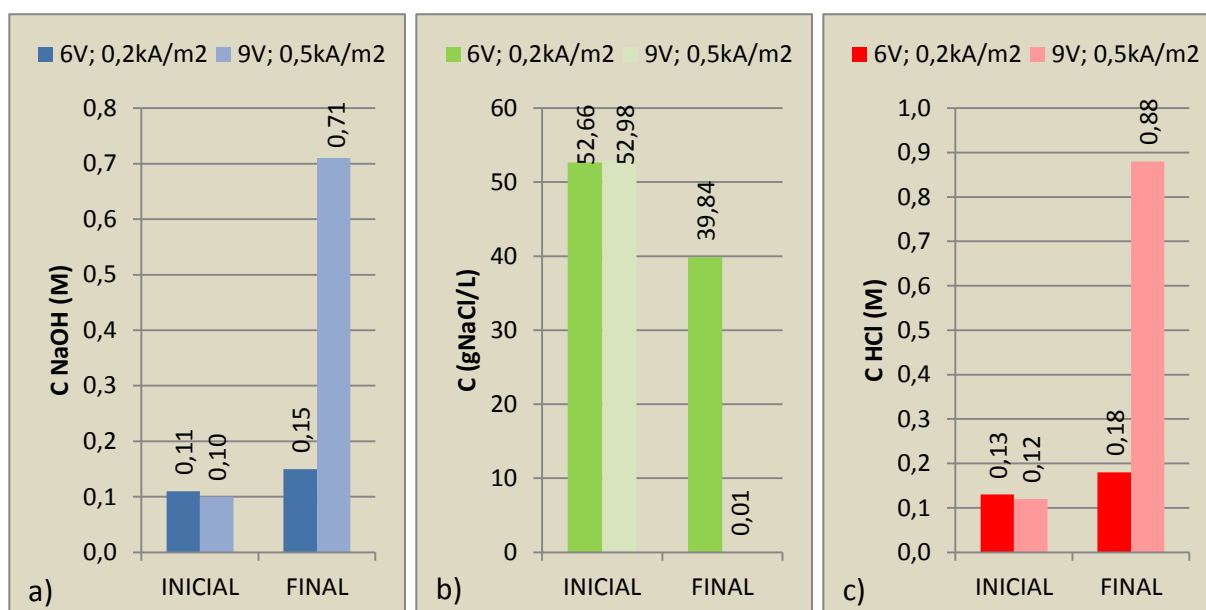


Figura 6.14. C_{inicial} i C_{final} a diferent voltatge i densitat de corrent (a) NaOH, (b) NaCl i c) HCl

Tal i com es pot observar en els gràfics anteriors, la concentració de NaOH i d'HCl obtinguda és directament proporcional al voltatge i a la densitat de corrent aplicats, és a dir, la seva concentració final és més gran quan el voltatge i la densitat de corrent aplicats són superiors. A la vista dels resultats obtinguts, es fixen $0,5 \text{ kA/m}^2$ i 9 V com les condicions òptimes de funcionament per aquests paràmetres.

Els resultats exposats concorden amb els resultats obtinguts per d'altres autors [Badruzzaman et al., 2009; Ibáñez et al., 2013; Wei et al., 2013; Yang et al., 2014]. En la Figura 6.15 s'observen els resultats obtinguts per Badruzzaman et al., en els quals es pot veure com la concentració de les diferents dissolucions que intervenen en el procés són proporcionals a la densitat de corrent aplicada. D'aquesta manera, com més gran és la densitat de corrent aplicada major és la concentració de base i d'àcid obtinguda al final del procés.

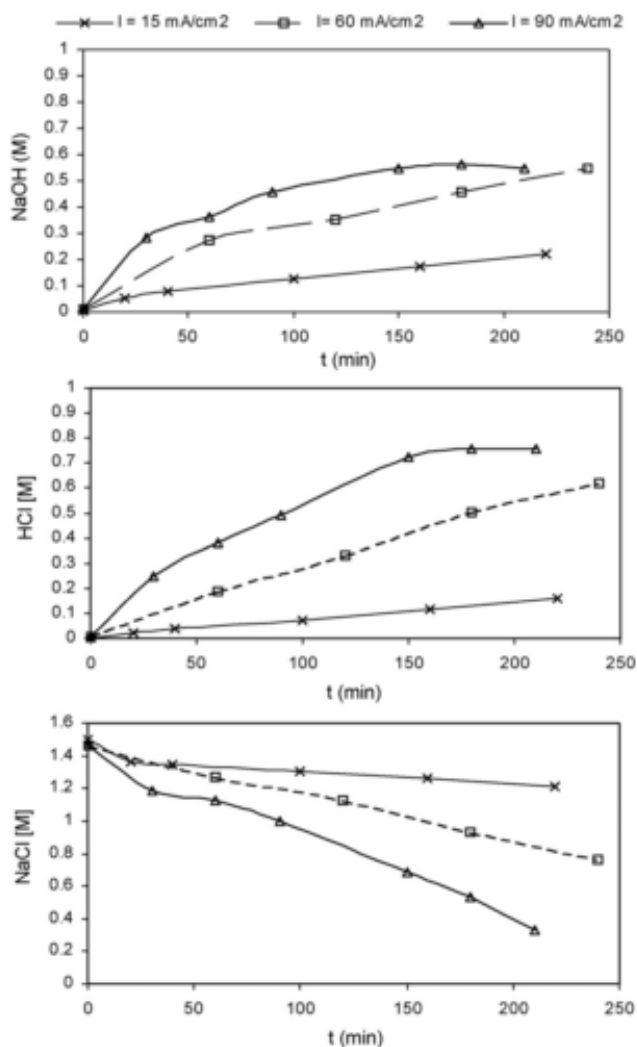


Figura 6.15. Influència de la densitat de corrent en la concentració de (a) NaOH, (b) HCl i (c) NaCl [Badruzzaman et al., 2009]

6.7. Influència de la concentració inicial d'àcid i de base

Per tal de comprovar l'efecte que té la concentració inicial de base i d'àcid en el funcionament de la planta pilot, s'han dut a terme diversos experiments en els que s'ha variat la seva concentració inicial (0,05 M, 0,1 M, 0,5 M). Alhora, s'ha mantingut constant la concentració inicial de sal, així com la densitat de corrent aplicada (segons els valors òptims trobats anteriorment). D'aquesta manera, es poden agrupar en taules similars a la Taula 6.7 per cadascuna de les concentracions de NaCl inicials emprades en la planta pilot.

Base		Sal		Àcid	
C inicial (M)	C final(M)	C inicial (g/L)	C final(g/L)	C inicial (M)	C final(M)
0,05	1,87	196,15	0,02	0,07	2,01
0,10	2,14	156,88	0,02	0,10	1,99
0,36	2,37	171,61	21,04	0,43	2,23

Taula 6.7. C_{inicial} i C_{final} amb $C(\text{NaCl})_{\text{inicial}}$ constant

En els gràfics següents (Figura 6.16) es representen les dades obtingudes.

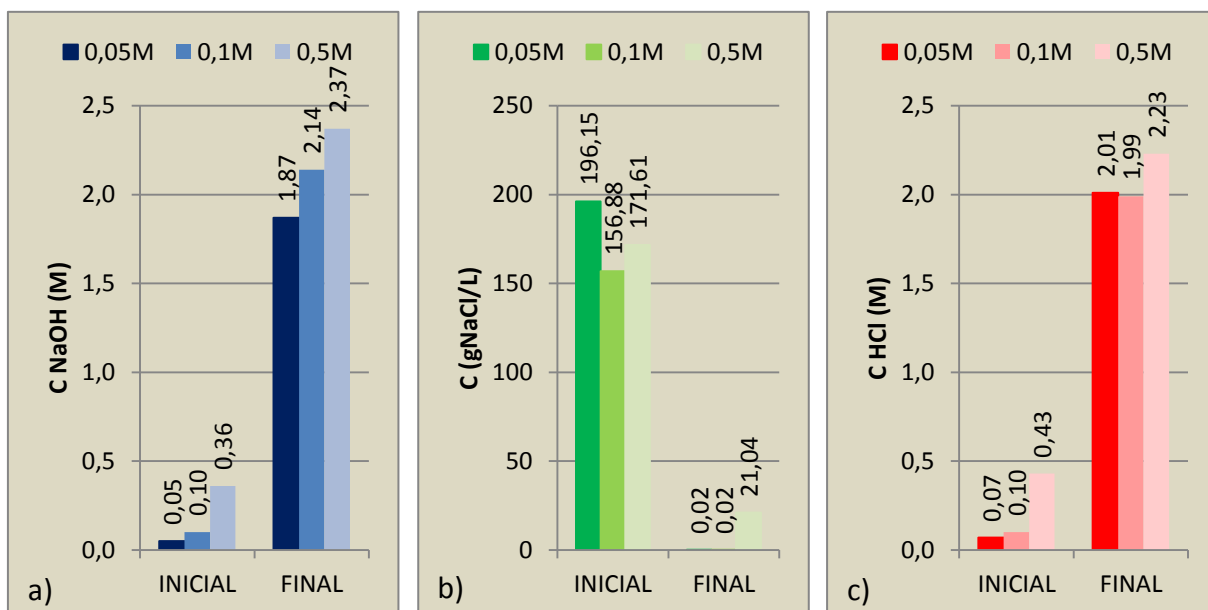


Figura 6.16. C_{inicial} i C_{final} de (a) NaOH, (b) NaCl i (c) HCl amb $C(\text{NaCl})_{\text{inicial}}$, voltatge i densitat de corrent constants

Els resultats anteriors mostren de forma clara com és possible assolir concentracions de NaOH i HCl elevades, d'aproximadament 2 M. En base als resultats obtinguts, no es pot afirmar que existeixi una relació significativa entre la concentració inicial de NaOH i de HCl i la concentració d'aquestes

dissolucions obtinguda al final del procés. Així doncs, es considera treballar amb les mínimes concentracions inicials d'aquestes dissolucions, és a dir, 0,05 M.

6.8. Influència de la concentració inicial de sal

En base al disseny experimental, resta estudiar l'efecte de la concentració inicial de la dissolució de sal en la concentració de les dissolucions àcida i bàsica obtingudes al final del procés d'EDMB.

Un cop determinada la influència de la densitat de corrent i de la tensió en els resultats obtinguts, es fixen en $0,5 \text{ kA/m}^2$ i 9V per a dur a terme aquest estudi. De la mateixa manera, tal i com s'ha estudiat anteriorment, la concentració inicial d'àcid i base no influeixen en la seva concentració final. Així doncs, es treballa amb concentracions inicials de 0,05 M tant d'àcid com de base.

Es treballa amb dissolucions de 50, 100 i 200 g/L de NaCl, que com s'ha dit amb anterioritat, representen les concentracions obtingudes en processos d'OI (50 g/L) i d'ED (200 g/L) en plantes reals.

Els resultats obtinguts es recopilen en la Taula 6.8.

Base		Sal		Àcid	
C inicial (M)	C final(M)	C inicial (g/L)	C final (g/L)	C inicial (M)	C final (M)
0,05	0,66	53,60	0,01	0,04	0,90
0,05	1,16	99,58	0,03	0,07	1,49
0,05	1,87	196,15	0,02	0,07	2,01

Taula 6.8. C_{inicial} i C_{final} amb $C(\text{NaCl})_{\text{inicial}}$ variable

Les dades anteriors es representen gràficament de manera que s'obtenen els gràfics (a), (b) i (c) de la Figura 6.17.

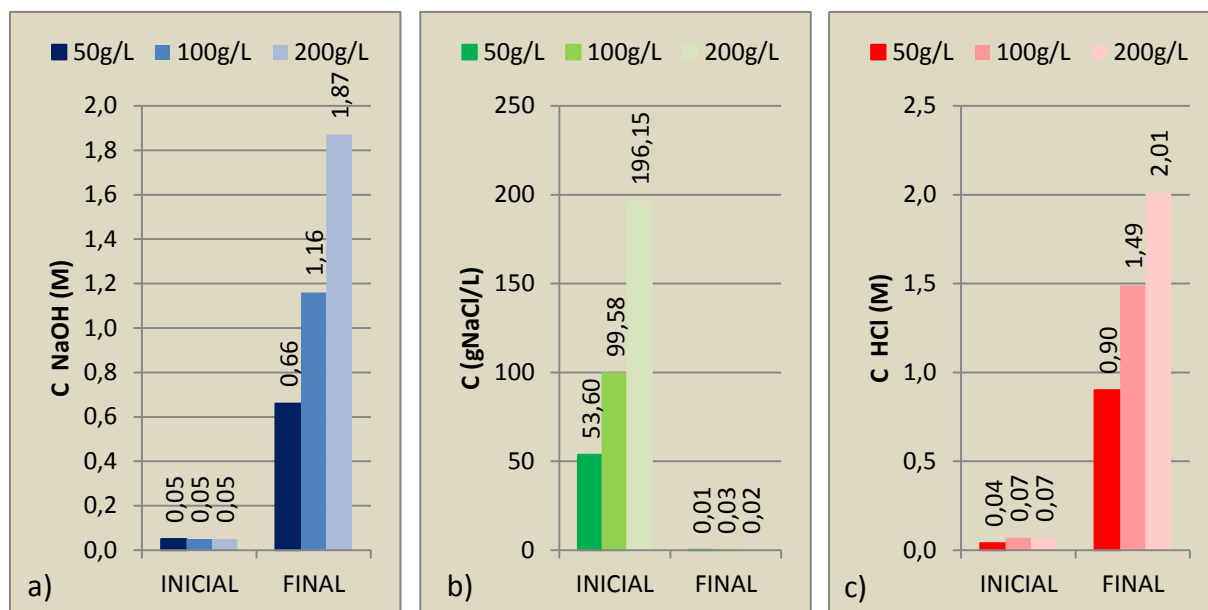


Figura 6.17. C_{inicial} i C_{final} de (a) NaOH, (b) NaCl i (c) HCl amb C(NaCl)_{inicial} variable, voltatge i densitat de corrent constants

Els resultats obtinguts mostren com la concentració final d'àcid i de base és diferent atenent a la concentració de sal inicial. S'obtenen concentracions finals que oscil·len entre 0,66 i 1,87 M per al NaOH, i 0,90 i 2,01 per l'HCl segons la concentració inicial de sal tractada. Així doncs, es pot afirmar que la concentració de la dissolució de sal inicial té influència en la concentració d'àcid i base al final del procés. A major concentració inicial de sal, més concentrades són les dissolucions d'àcid i base resultants del procés d'EDMB.

Com a conclusió, la concentració de les dissolucions àcida i bàsica són màximes quant més concentrada sigui la dissolució salina tractada a la màxima densitat de corrent, independentment de la concentració inicial d'aquestes dissolucions.

6.9. Consum energètic

Finalment, per tal de poder determinar el mode de funcionament òptim cal calcular el consum energètic.

El funcionament de la planta pilot d'EDMB permet obtenir NaOH i HCl, de manera que cal calcular aquest consum energètic en base a la quantitat de producte produït. El valor del NaOH és superior al de l'HCl de manera que es calcula el consum energètic per kilogram de NaOH produït i el HCl es considera un subproducte. Els resultats obtinguts es recullen en la Taula 6.9.

U (V)	J (kA/m ²)	Elèctrode		Base		Sal		Àcid		Temps (h)	kg HCl produïts	kWh/kg NaOH produïts
		C _{inicial} (g/L)	C _{final} (g/L)	C _{inicial} (M)	C _{final} (M)	C _{inicial} (g/L)	C _{final} (g/L)	C _{inicial} (M)	C _{final} (M)			
8,98	0,41	45,50	43,59	0,05	0,66	53,60	0,01	0,04	0,90	2,44	0,031	2,362
8,91	0,47	42,46	43,37	0,05	1,16	99,58	0,03	0,07	1,49	4,07	0,052	2,468
8,86	0,52	42,37	47,95	0,05	1,87	196,15	0,02	0,07	2,01	6,75	0,071	2,728
8,91	0,44	44,66	43,85	0,10	0,71	52,98	0,01	0,12	0,88	2,54	0,028	2,605
8,76	0,41	43,25	41,93	0,09	1,25	98,18	0,02	0,11	1,35	3,63	0,045	1,811
8,86	0,52	47,48	75,92	0,10	2,14	173,37	0,02	0,10	1,99	6,24	0,069	2,253
8,91	0,47	46,86	45,03	0,44	1,06	52,88	0,02	0,53	1,16	2,68	0,023	2,915
8,91	0,54	44,86	49,19	0,48	1,46	87,21	0,02	0,54	1,65	3,89	0,041	3,037
8,91	0,59	41,45	45,21	0,36	2,37	171,61	21,04	0,43	2,23	6,94	0,066	2,904

Taula 6.9. C_{inicial} i C_{final} de les dissolucions, producció d'HCl i consum energètic

Per tal de determinar les condicions òptimes d'operació de la planta es crea un disseny factorial aplicant la metodologia de la superfície de resposta. Per fer-ho, es parteix de la matriu del model estadístic (Z) en què s'introdueixen els diferents valors inicials de les concentracions de base, d'àcid i de sal emprats experimentalment. Els valors introduïts en aquesta matriu són els que es recullen en la Taula 6.10.

Z	C _{AB}	C _{SAL}	C _{AB} ²	C _{SAL} ²	C _{AB} ·C _{SAL}
1	0,05	50	0,0025	2500	2,5
1	0,05	100	0,0025	10000	5
1	0,05	200	0,0025	40000	10
1	0,1	50	0,01	2500	5
1	0,1	100	0,01	10000	10
1	0,1	200	0,01	40000	20
1	0,5	50	0,25	2500	25
1	0,5	100	0,25	10000	50
1	0,5	200	0,25	40000	100

Taula 6.10. Matriu inicial pel model estadístic (Z)

Essent C_{AB} la concentració inicial d'àcid i de base (M) i C_{SAL} la concentració inicial de sal (g/L).

Ahora es genera una altra matriu (Y), la matriu resposta que es correspon als valors del consum energètic. La matriu (Y) conté els valors que es recopilen en la Taula 6.11.

C_e (Y)
2,36
2,47
2,73
2,61
1,81
2,25
2,91
3,04
2,90

Taula 6.11. Matriu resposta (Y)

On C_e correspon al consum energètic expressat en funció del NaOH produït (kWh/kg NaOH produït).

A partir de les matrius generades, es determina el model lineal. Per fer-ho, es determinen els coeficients d'aquest model a partir de l'equació 6.11.

$$\beta = [(Z \cdot Z')^{-1}] \cdot [Z' \cdot Y] \quad (\text{Eq. 6.11})$$

A partir dels coeficients determinats, es pot escriure l'equació general per al model lineal (equació 6.12)

$$C_e = 3,2754 - 8,2006 \cdot C_{AB} - 0,0089 \cdot C_{SAL} + 17,2165 \cdot C_{AB}^2 + 3,7797 \cdot 10^{-5} \cdot C_{SAL}^2 + 0,0026 \cdot C_{AB} \cdot C_{SAL} \quad (\text{Eq. 6.12})$$

La representació gràfica de la superfície obtinguda es recull en la Figura 6.18.

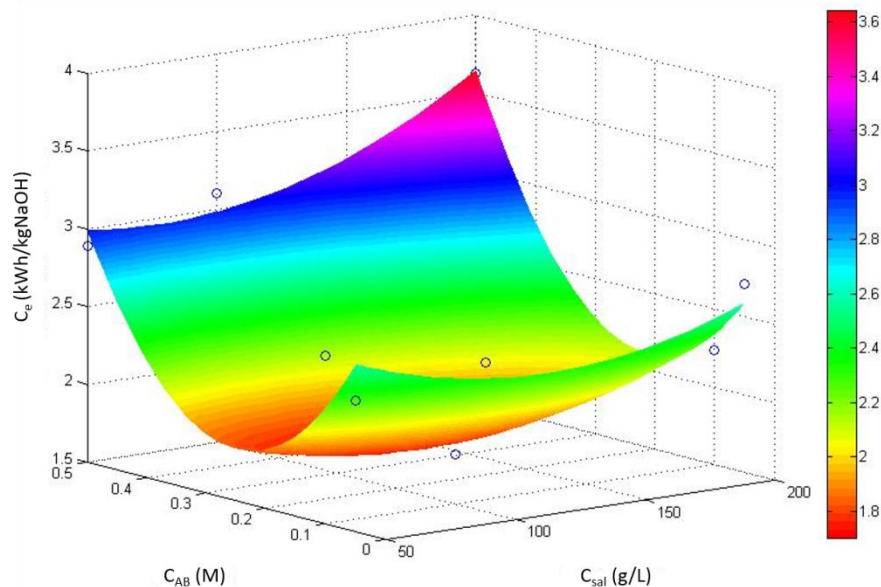


Figura 6.18. Superfície de resposta

A partir del model lineal obtingut es pot determinar les condicions òptimes de funcionament de la planta pilot per tal que el consum energètic sigui mínim. Treballant a les condicions de màxim voltatge 9V i a una densitat de corrent constant de $0,5 \text{ kA/m}^2$, es troba que el mínim consum energètic és $1,7 \text{ kWh/kg NaOH produït}$. Aquest consum es correspon a unes concentracions inicials de $0,25 \text{ M}$ per a l'àcid i la base i 126 g/L de dissolució salina.

7. COST DEL PROJECTE

A continuació es detalla la relació de despeses ocasionades durant la realització d'aquest projecte. Les diferents despeses es troben desglossades en dues categories: el cost dels recursos materials consumits i el cost dels recursos humans.

7.1. Recursos materials

A l'hora de calcular el cost associat als recursos materials s'ha considerat sis tipus de despeses.

En primer lloc, s'ha calculat el cost del material de laboratori fungible d'un sol ús així com el material fungible que pot emprar-se més d'una vegada, com és el cas del material de vidre. En aquest darrer cas, cal assenyalar que s'ha considerat el cost total del material, malgrat que podrà ser usat més vegades.

Seguidament, es determina el cost dels reactius emprats en l'experimentació. S'ha tingut en compte el cost unitari de cadascun dels reactius així com la quantitat total de cadascun dels reactius usada.

També s'ha tingut en compte les despeses corresponents al material d'oficina emprat. Dins d'aquest tipus de despesa s'ha inclòs tot aquell material emprat durant l'experimentació (llibreta, paper, retolador...) així com el material emprat en la memòria (paper, impressions, enquadernat, CD...).

S'ha considerat el cost degut al consum energètic de la planta, de manera que s'ha considerat que el consum energètic mitjà de la planta pilot ha estat de 2,56 kWh/kgNaOH. Tenint en compte els kg de NaOH produïts durant el funcionament de la planta, així com que el cost de l'energia elèctrica és de 0,125€/kWh, s'ha determinat el cost de l'energia emprada per a fer funcionar la planta pilot.

Finalment, s'ha inclòs les despeses de material associades als equips emprats. En aquest cas es tenen equips nous específics, que s'han adquirit per a la realització del projecte. Alhora, s'han emprat equips disponibles al laboratori per poder dur a terme algunes mesures. En ambdós casos, es considera que aquests equips se seguiran emprant en estudis posteriors, de manera que s'ha tingut en compte la vida útil d'aquests equips per tal de determinar la part amortitzada. Per calcular la part amortitzada s'empra l'equació 7.1.

$$Part\ amortitzada = \frac{Valor\ amortitzable\ (€)}{Vida\ útil\ (anys) \times \frac{365\ dies}{1\ any}} \times Període\ d'amortització(dies) \quad (Eq. 7.1)$$

On es considera el temps d'ús dels diferents equips durant la realització de la part experimental en el període d'amortització i el cost d'adquisició de l'equip en el valor amortitzable.

Els resultats obtinguts es recullen en la Taula 7.1.

RECURSOS MATERIAIS			
MATERIAL FUNGIBLE D'UN SOL ÚS			
Concepte	Quantitat	Cost unitari (€/unitat)	Cost total (€)
Guants	260	0,07	17,94 €
Xeringues 12mL	68	0,14	9,68 €
Filtres 0,2µm	68	0,68	46,24 €
Pipeta Pasteur	17	0,02	0,29 €
Puntes de micropipeta	119	0,05	5,61 €
Bossa de PE tancament zip	17	0,20	3,32 €
	SUBTOTAL		83,07 €
MATERIAL FUNGIBLE MÉS D'UN ÚS			
Concepte	Quantitat	Cost unitari (€/unitat)	Cost total (€)
Matràs aforat 50mL	4	4,63	18,52 €
Matràs aforat 100mL	4	5,73	22,92 €
Matràs aforat 500mL	1	7,23	7,23 €
Matràs aforat 1000mL	1	11,16	11,16 €
Matràs aforat 2000mL	2	22,48	44,96 €
Vas de precipitats 50mL	1	2,04	2,04 €
Vas de precipitats 600mL	1	3,55	3,55 €
Pots de PE 50mL	548	0,68	372,64 €
Pots de PE 1000mL	4	0,72	2,86 €
Pipeta 10mL	1	3,96	3,96 €
Pipeta 20mL	1	3,30	3,30 €
Pipeta 25mL	1	4,40	4,40 €
Micropipeta 5mL	1	39,68	39,68 €
Pera de goma	1	4,10	4,10 €
Espàtula	1	0,99	0,99 €
	SUBTOTAL		542,31 €
REACTIUS			
Reactiu	Quantitat	Cost unitari (€/unitat)	Cost total (€)
Sulfat de sodi	0,78 kg	15,80	12,32 €
Hidròxid de sodi 5M	0,46 L	35,60	16,38 €
Clorur de sodi	1,17 kg	4,62	5,38 €
Àcid clorhídric 37%	1,31 L	12,95	16,96 €
Aigua MILIQ	370 L	1,00	370,00 €
Carbonat de sodi	0,016 kg	19,89	0,32 €
Bicarbonat de sodi	0,002278 kg	14,94	0,03 €
Àcid metasulfònic	0,0663 L	107,2	7,11 €
Dissolucions tampó calibratge pH-metre	3 u	7,50	22,50 €
Dissolució patró calibratge conductímetre	1 u	18,03	18,03 €
	SUBTOTAL		469,04 €

MATERIAL D'OFICINA				
Concepte		Cost total (€)		
Paper, impressions, enquadernacions...				60,00 €
		SUBTOTAL		60,00 €
ENERGIA				
Concepte		Quantitat	Cost unitari (€/unitat)	Cost total (€)
Energia elèctrica		635	0,125	79,38 €
		SUBTOTAL		79,38 €
AMORTITZACIÓ DELS EQUIPS DE LABORATORI				
Equip	Valor amortitzable (€)	Vida útil (anys)	Període d'amortització (dies)	Cost total (€)
PLANTA PILOT				
Unitat d'electrodiàlisi	1.950,00 €	10	20	10,68 €
Sistema de bombeig	6.910,00 €	5	20	75,73 €
Cilindres externs de PP	860,00 €	20	20	2,36 €
Netbook PC, sensors de conductivitat, sensors de temperatura, indicadors de pressió, filtres, cabalímetres i font de tensió.	16.280,00 €	5	20	178,41 €
EQUIPS				
Cromatògraf	15.000,00 €	10	17	69,86 €
Conductímetre	809,24 €	5	20	8,87 €
ph-metre	652,00 €	5	20	7,15 €
Balança analítica	870,00 €	5	34	16,21 €
Agitador magnètic	150,96 €	5	17	1,41 €
Barilles magnètiques	1,33 €	2	17	0,03 €
Valorador automàtic	6.000,00 €	10	34	55,89 €
		SUBTOTAL		426,59 €
		TOTAL		1.660,39 €

Taula 7.1. Cost dels recursos materials

7.2. Recursos humans

En aquest apartat de costos associats als recursos humans, es contemplen les hores de dedicació de la persona encarregada del projecte, així com de les altres dues persones que hi han tingut una participació activa i que han realitzat tasques de direcció i assessorament. La Taula 7.2 mostra la relació de costos associats als recursos humans.

RECURSOS HUMANS			
Concepte	Temps (h)	Cost unitari (€/unitat)	Cost total (€)
Part teòrica	180	12,50	2.250,00 €
Part experimental	780	12,50	9.750,00 €
Elaboració de la memòria	530	12,50	6.625,00 €
Direcció del projecte	150	50	7.500,00 €
TOTAL			26.125,00 €

Taula 7.2. Cost dels recursos humans. (Font: FESUGT, 2014)

7.3. Cost total

A continuació es presenta l'import total de les despeses resultat de la realització d'aquest projecte (Taula 7.3).

Cost total	
Concepte	Cost total (€)
Recursos materials	1.660,39 €
Recursos humans	26.125,00 €
TOTAL	27.785,39 €

Taula 7.3. Cost total

Així, el cost total de la realització del projecte és d'aproximadament 27.800 €.

8. PLANIFICACIÓ

A la Figura 8.1 s'exposa el cronograma d'activitats seguit en la realització d'aquest projecte. Aquest projecte ha durat aproximadament 14 mesos. El primer mes s'inverteix en una fase d'introducció en què es duu a terme una recerca bibliogràfica inicial sobre l'EDMB. Alhora, es realitza la lectura del manual de la planta pilot. A continuació, s'inicia la fase experimental. En primer lloc, es duen a terme una sèrie d'experiments inicials que permeten determinar les condicions de voltatge i de densitat de corrent per al funcionament òptim de la planta pilot. Un cop determinades aquestes condicions, es realitzen els experiments planificats en mode *batch* i s'analitzen les mostres obtingudes amb els diferents mètodes d'anàlisi establerts. Alhora, es van tractant els resultats obtinguts pel software de la planta, de tal manera que es genera un llibre Excel per a cadascun dels experiments, en què es recopilen les dades i es fa la representació gràfica d'aquestes. A continuació, s'analitzen els resultats dels diferents experiments a partir de les dades corresponents a cadascuna de les mostres extretes de la planta pilot. Finalment, es redacta la memòria del projecte en base als resultats obtinguts.

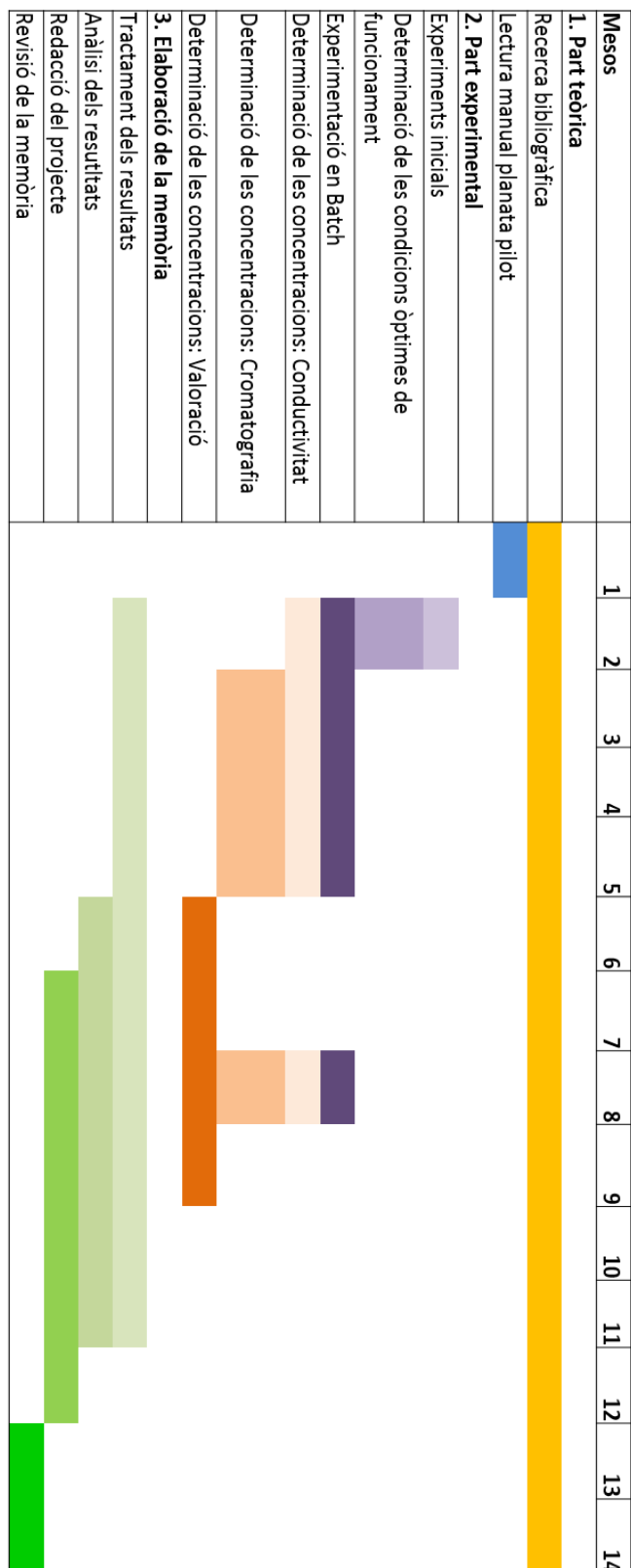


Figura 8.1. Cronograma d'activitats del projecte

9. IMPACTE MEDIAMBIENTAL

9.1. Descripció general del projecte

La realització d'aquest projecte consisteix bàsicament en la posada en funcionament d'una planta pilot d'EDMB a escala de laboratori. Així, l'estudi de l'impacte d'aquest projecte ve condicionat de manera exclusiva per la realització d'aquesta tasca.

9.2. Descripció del medi

Aquest projecte s'ha dut a terme íntegrament als laboratoris del Departament d'Enginyeria Química de l'ETSEIB, i ha tingut una durada d'uns 14 mesos. Es considera que la seva realització no ha modificat de manera substancial els nivells de qualitat del medi ambient immediat ni dels elements que conformen, incloent-hi el context socioeconòmic.

9.3. Identificació i valoració dels impactes sobre el medi

En aquest apartat, s'analitzen els diferents impactes potencials que el projecte podria tenir sobre el medi ambient i que poden ser a causa de:

- l'existència del projecte
- l'ús dels recursos naturals
- l'emissió de contaminants (a l'atmosfera, a la hidrosfera i a la litosfera), la formació de substàncies nocives o el tractament de residus.

9.3.1. Criteris d'avaluació

Per tal de valorar els impactes ambientals significatius derivats d'un projecte, cal tenir presents els següents aspectes:

En funció del tipus d'efecte:

- *Efecte positiu*: aquell que és admès com a tal, tant per la comunitat científica com per la població en general, en el context d'una anàlisi completa dels costos i beneficis genèrics i de les eventualitats externes de l'actuació contemplada.

- *Efecte negatiu*: aquell que es tradueix en la pèrdua de valor natural, estètic-cultural paisatgístic, de productivitat ecològica; o en un augment dels perjudicis derivats de la contaminació de l'erosió i altres riscos ambientals en discordança amb l'estructura ecològica-geogràfica, el caràcter i la personalitat d'una localitat determinada.

En funció de la incidència de l'efecte:

- *Efecte directe*: aquell que té una incidència immediata en algun aspecte mediambiental.
- *Efecte indirecte o secundari*: aquell que suposa una incidència immediata respecte a la interdependència o, en general, respecte de la relació d'un sector ambiental amb un altre.

A continuació, s'indiquen les diferents definicions sobre la magnitud de la valoració d'un impacte ambiental (IA) potencial que fa referència al seu caràcter de compatibilitat ambiental:

- *IA Compatible*: aquell en el qual la recuperació és immediata en finalitzar l'activitat i no requereix de mesures protectores.
- *IA Moderat*: aquell en el qual la recuperació no precisa de mesures protectores o correctores intensives, però que per recuperar les condicions inicials requereix un cert temps.
- *IA Sever*: aquell en el qual la recuperació de les condicions del medi exigeix l'adequació de mesures protectores o correctores, a més d'un període dilatat de temps.
- *IA Crític*: aquell que presenta una magnitud superior al límit acceptable, produint-se una pèrdua permanent de la qualitat de les condicions ambientals, sense possibilitat de recuperació, ni tan sols amb l'adopció de mesures protectores o correctores.

A part d'avaluar els impactes concrets de les diferents relacions causa-efecte, han d'ésser valorats respecte l'impacte global del projecte. La magnitud global del projecte serà positiva si la valoració global és compatible, moderada o severa, mentre que serà negativa si la valoració global és crítica.

9.3.2. Identificació d'impactes. Llista d'activitats

Els recursos que han estat necessaris per desenvolupar aquest projecte ha estat material fungible, material d'oficina, reactius de laboratori i el consum energètic derivat del funcionament de la planta.

9.3.3. Impactes ambientals potencials

En aquest apartat s'analitzen els possibles impactes en el medi ambient i en la societat que hagi pogut ocasionar la realització d'aquest projecte. Concretament, es distingeixen tres possibles tipus d'impacte:

- Impacte per l'existència del projecte.
- Impacte per l'ús de recursos.
- Impacte per emissions.

Impacte per l'existència del projecte

El present projecte està estretament relacionat amb el medi ambient ja que forma part de la línia de recerca en l'àmbit de la reducció de l'impacte en el medi produït pels processos de dessalinització. S'emmarca dins el projecte finançat pel Ministeri d'Economia i Competitivitat espanyol, titulat *Integración de procesos de membrana, intercambio iónico y precipitación química para la valoración de concentrados de tratamientos de desalinización de aguas (ZERO DISCHARGE)*.

En el projecte s'estudia la possibilitat d'emprar l'EDMB com a tractament dels corrents de refús provinents de processos de dessalinització i que suposen una font de contaminació pel medi. En aquest sentit, s'espera que aquest projecte generi un impacte positiu en la societat al reduir l'impacte en el medi derivat del tractament d'aigües necessari per satisfer la demanda de la població. Cal remarcar el fet diferencial d'aquesta metodologia respecte de les emprades de manera estesa. Aquesta diferència rau en el fet que és possible recuperar, valoritzar i reutilitzar alguns dels components procedents de les corrents de refús.

Impacte per l'ús de recursos

Cal tenir present que la realització d'aquest projecte porta associada una part experimental, de manera que es dona un impacte en el medi com a conseqüència de l'ús de recursos. Els laboratoris d'anàlisi química generen una sèrie de residus que cal gestionar adequadament per tal de minimitzar l'impacte que aquests poden tenir sobre el medi natural. Durant la realització d'aquest projecte s'ha intentat minimitzar el volum de residus generats al laboratori. No obstant això, els residus inevitables s'han classificat, separat i gestionat per a la seva correcta eliminació. La gestió de residus es realitza segons s'exposa a la Taula 9.1, on també s'identifica cada residu generat segons la normativa exigida per l'*Agència de Catalana de Residus* (Junta de Residus, 1999).

Codi	Residu generat	Procés en què es genera	Via de gestió
200101	Paper	Material emprat en impressions i anotacions	Contenidor blau de recollida selectiva
200199	Material d'oficina	Material emprat en l'elaboració del projecte	Contenidor groc de recollida selectiva
060302	Solucions salines amb sulfats	Funcionament de la planta pilot	No requereix tractament especial
060102	Solucions àcides HCl	Funcionament de la planta pilot	Contenidor d'àcids i bases inorgànics. Tractament fisicoquímic i biològic
060202	Solucions alcalines NaOH	Funcionament de la planta pilot	Contenidor d'àcids i bases inorgànics. Tractament fisicoquímic i biològic
060803	Filtres sense metalls pesants	Filtració de les mostres per a Cl	No requereix tractament especial
200102	Vidre	Resultant de l'experimentació	Contenidor ver de recollida selectiva. Deposició de material inert
200302	Envasos i embalatges de plàstic	Resultant de l'experimentació	Recollida selectiva. Deposició de material inert

Taula 9.1. Classificació dels residus generats

Impacte per emissions

Es pot considerar l'existència d'un impacte de tipus indirecte derivat del consum d'energia elèctrica que suposa l'emissió de gasos de combustió a les centrals tèrmiques. El principal contaminant després és el CO₂, responsable de l'efecte hivernacle. Considerant el consum mitjà de la planta pels diferents experiments és possible calcular el consum energètic de la planta al llarg del projecte. Així doncs, se sap que la planta consumeix 2,5 kWh/kg NaOH produït. En base al NaOH produït, es determina que el consum energètic ha estat 635 kWh.

Finalment, a partir de les dades d'emissió de CO₂ per kWh produït publicades per la *Red Eléctrica Española*, es determina que s'emet 365 g de CO₂/kWh produït (Red Eléctrica de España, 2014). Si, a caire d'aproximació, es considera que la unitat d'energia produïda és equivalent a la unitat d'energia consumida i, per tant, no hi ha pèrdues en el transport, la massa de CO₂ alliberada per la realització d'aquest projecte és de 232 kg de CO₂. Tenint en compte el mesos de funcionament de la planta pilot es determina que les emissions es corresponen a 39 kg de CO₂/mes. Considerant que les emissions de CO₂ a l'estat espanyol l'any 2013 varen ser 79610 tones de CO₂, es pot afirmar que les emissions produïdes per a generar l'energia elèctrica necessària per al funcionament de la plana són molt reduïdes.

9.3.4. Valoració dels impactes

Tots els impactes derivats d'aquest estudi es poden valorar com a impactes compatibles i, per tant, l'impacte global associat al projecte també, ateses les mesures correctores previstes i que es detallen a continuació.

Les mesures correctores previstes per a minimitzar els impactes ambientals se centren bàsicament en la gestió ambiental dels residus generats, tal i com s'ha detallat en la Taula 9.1.

9. CONCLUSIONS

L'estudi bibliogràfic realitzat en aquest treball ha posat de manifest la necessitat de trobar una solució que permeti reduir l'impacte en el medi ocasionat pels corrents de refús dels processos de dessalinització. Alhora, l'experimentació amb la planta pilot ha permès determinar la viabilitat de recuperar, valoritzar i reutilitzar alguns dels components que constitueixen els corrents de refús de processos d'OI i d'EDR.

En base als resultats obtinguts a partir del tractament de dissolucions de NaCl amb la planta pilot d'EDMB, es pot afirmar que aquest mètode és adequat com a procés de dessalinització d'aigua alhora que permet la producció d'HCl i de NaOH. L'estudi de l'efecte dels diferents paràmetres que intervenen en el procés, ha permès identificar quins d'aquests factors resulten determinants en el resultat final. Així doncs, s'ha determinat que la densitat de corrent i el voltatge aplicats determinen les concentracions d'àcid i base obtingudes al final del procés. S'ha observat que la màxima densitat de corrent i de voltatge permet l'obtenció de la màxima concentració de les dissolucions àcida i bàsica. Pel que fa a l'estudi de la influència de la concentració inicial de les dissolucions àcida i bàsica, ha resultat no determinant per al resultat del procés. En canvi, s'ha observat que la concentració inicial de la dissolució salina sí que influeix en la concentració final de les dissolucions àcida i bàsica. D'aquesta manera, s'ha observat que una major concentració inicial de la dissolució de NaCl permet obtenir unes dissolucions d'àcid i de base més concertades.

Finalment, l'estudi del consum energètic ha permès establir que el consum de la planta està comprès entre 1,81 i 3,03 kWh/kg NaOH, mentre que el model lineal ha fet possible determinar el punt òptim de funcionament de la planta, amb un mínim consum de 1,7 kWh/kg NaOH. Aquest consum es correspon a una concentració inicial de NaCl de 126 g/L i 0,25 M d'HCl i de NaOH.

10. BIBLIOGRAFIA

10.1. Referències bibliogràfiques

AMERIDIA. Bipolar Membrane Electrodialysis. [<http://www.ameridia.com/html/ebc.html>] [06/04/2014]

BADRUZZAMAN, M., OPENHEIMMER, J., SAMER, A., KUMAR, M. *Innovative Beneficial Reuse of Reverse Osmosis Concentrate Using Bipolar Membrane Electrodialysis and Electrochlorination Processes. Journal of Membrane Science.* 326.2, 2009, p. 392–399.

BIBLIOTECA DIGITAL. Técnicas de separación por membranas. [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/16/html/sec_13.html] [06/04/2014]

FESUGT. Conveni col·lectiu Nacional d'Enginyeria i Oficines Tècniques. [http://www.fesugt.es/documentos/pdf/seguros-oficinas/convenios/ingenierias/convenio_ingenierias_2012_2013.pdf] [21/08/2014]

FIDALEO M., MORESI M. *Electrodialysis Applications in the Food Industry. Advances in Food and Nutrition Research.* 51, 2006, P. 265-360.

GALAMA, A.H., BURHEIM, O.S., DAUBARAS, G., RIJNAARTS, H.H.M. Electrodialysis with Preferential Removal of Divalent Ions. *Journal of Membrane Science.* 452, 2014, p. 219–228.

GHYSELBRECHT, Karel et al. *Desalination of Industrial Saline Water with Conventional and Bipolar Membrane Electrodialysis. Desalination.* 318, 2013, p. 9–18.

HUANG, C., XU, T. *Electrodialysis with Bipolar Membranes for Sustainable Development. Environmental science & Technology.* 40.17, 2006, p. 5233–43.

IBÁÑEZ, R., PÉREZ-GONZÁLEZ, A., GÓMEZ, P., URTIAGA, A.M., ORTIZ, I. *Acid and Base Recovery from Softened Reverse Osmosis (RO) Brines. Experimental Assessment Using Model Concentrates. Desalination.* 309, 2013, p. 165–170.

JIANG, C., WANG, Y., ZHANG, Z., XU, T. *Electrodialysis of Concentrated Brine from RO Plant to Produce Coarse Salt and Freshwater. Journal of Membrane Science.* 450, 2014, p. 323–330.

KOTER, S., WARSZAWSKI, A. *A New Model for Characterization of Bipolar Membrane Electrodialysis of Brine. Desalination*. 198.1-3, 2006, p. 111–123.

LIDE, D., BAYSINGER, G., GOLDBERG, R., KEHIAIAN, H., KUCHITSU, K., ROSENBLATT, G., ROTH, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. London, CRC Press LLC, 2003.

MARCO, L., RODERO, L. *Guia d'estudi. Mètodes Estadístics de l'Enginyeria I. Estadística*. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2010.

METTLER TOLEDO. Valoradors automàtics de la línia Excellence.

[http://es.mt.com/es/es/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/Product_Family_Browse_titrators_main/Titration_excellence_family_main.html] [28/07/2014]

PABBY, A.K., RIZVI, S., SASTRE, A.M. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnology Applications*. Florida, CRC Press LLC, 2009.

PCA. ELECTRODIALYSIS CELLS AND MEMBRANES. Laboratory scale ED cell PCell 64-4. [<http://www.pccell.de/>] [25/02/2014]

POURCELLY, G. *Electrodialysis with Bipolar Membranes : Principles, Optimization and Applications*. 38.8, 2002, p. 1026–1033.

RED ELÉCTRICA DE ESPAÑA. Emissions directes de CO₂. [<http://www.ree.es/es/nuestra-gestion/principales-indicadores/emisiones-directas-co2-equivalente>] [22/08/2014]

SADRZADEH, M. *Sea Water Desalination Using Electrodialysis. Desalination*. 221.1-3, 2008, p. 440–447.

SAREMIRAD, P., GOMAA, H.G., ZHU, J. *Effect of Flow Oscillations on Mass Transfer in Electrodialysis with Bipolar Membrane. Journal of Membrane Science*. 405-406, 2012, p. 158–166.

SNYDER, L.R., KIRKLAND, J.J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography Introduction to Modern Liquid Chromatography*. Second Edition. Toronto. Wiley & Sons, Inc, 1979.

TANAKA, Y. *Development of a Computer Simulation Program of Batch Ion-Exchange Membrane Electrodialysis for Saline Water Desalination. Desalination*. 320, 2013, p. 118–133.

TÉCNICAS DE SEPARACIÓN. Electrodiàlisi reversible.

[https://370a4e308e9aeb352351128d4ca79ffa74edbeb.googleusercontent.com/host/OB7_8qZE2LW-BUGJGS2dvalNIVIE] [01/03/2014]

TONGWEN, X. *Electrodialysis Processes with Bipolar Membranes (EDBM) in Environmental Protection. Resources, Conservation and Recycling*. 37.1, 2002, p. 1–22.

WANG, M., WANG, K., JIA, Y., REN, Q. *The Reclamation of Brine Generated from Desalination Process by Bipolar Membrane Electrodialysis*. *Journal of Membrane Science*. 452, 2014, p. 54–61.

WEISS, J. *Handbook of Ion Chromatography*. Darmstadt, WILEY-VCH, 2004.

XU, T. (2005). *Ion Exchange membranes: State of their development and perspective*. *Journal of Membrane Science*. 263, 2005, p. 1-29.

YANG, Y., GAO, X., FAN, A., FU, L., GAO, C. *An Innovative Beneficial Reuse of Seawater Concentrate Using Bipolar Membrane Electrodialysis*. *Journal of Membrane Science*. 449, 2014, p. 119–126.

10.2. Bibliografia complementària

BOX, G.E., HUNTER, W.G., HUNTER, J.S. *Estadística para experimentadores*. Barcelona. Ed. Reverté S.A., 1989.

CRISON INSTRUMENTS. Catàleg d'instruments. [<http://www.crisoninstruments.com/>][21/08/2014]

ERIKSSON L., JOHANSSON E., KETTANEH-WOLD N., WILSTRÖM C., WOLD S. *Design of Experiments. Principles and Applications*. Umea (Suècia). Umetrics AB, 2006

EUROPEAN COMMISSION. Zero Liquid Discharge desalination: brine treatment based on electrodialysis metathesis and valuable compound recovery. [http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_pr oj_id=4651#PD] [25/02/2014]

FCH. Tecnologies emergents i no convencionals.

[<http://www.fundacionchile.com/archivos/Tecnologias emergentes - parte I.pdf>] [01/03/2014]

GENERALITAT DE CATALUNYA. Factors d'emissió i poder calorífic de gasos d'efecte hivernacle. [http://www20.gencat.cat/portal/site/canviclimatic/menuitem.c4833b494d44967f9b85ea75b0c0e1a0/?vgnnextoid=a6e59d5e6e3ec210VgnVCM2000009b0c1e0aRCRD&newLang=es_ES] [22/08/2014]

HOWE, K., HAND, D., CRITTENDEN, J., TRUSSELL, P., TCOBANOGLOUS, G. *Principles of Water Treatment*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc, 2012, p. 281-300 i p. 327-369.

LABBOX. Catàleg de productes. [<http://www.labbox.com/es/productos/>] [21/08/2014]

QUÍMICA DE L'AIGUA. Tecnologies de dessalinització d'aigua.

[<http://www.quimicadelagua.com/Documentos/Guia%20desalacion/4.Tecnicas%20de%20desalacion.pdf>] [12/03/2014]

QUÍMICA.ES. Diccionari. <http://www.quimica.es/enciclopedia/> [28/05/2014]

SERVIQUIMIA. Subministres generals de laboratori.

[<http://www.serviquimia.com/cms/es/generic/suministro-general-de-laboratorio/>] [21/08/2014]

SINIA. Tecnologies de membrana - Electrodiàlisi. [http://www.sinia.cl/1292/articles-49990_24.pdf] [01/03/2014]

VERTEX TECNICS. Thermo Scientific-DIONEX: Cromatografia Iònica

[http://www.vertex.es/portal/docs/dionex/C_VERTEX_Cromatografia_Ionica_v2_0113.pdf] [28/07/2014]

WEI, Y., WANG, Y., ZHANG, X., XU, T. *Comparative Study on Regenerating Sodium Hydroxide from the Spent Caustic by Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED) and Electro-Electrodialysis (EED). Separation and Purification Technology*. 118, 2013, p. 1–5.

WEI, Y., WANG, Y., ZHANG, X., XU, T. *Regenerating Sodium Hydroxide from the Spent Caustic by Bipolar Membrane Electrodialysis (BMED). Separation and Purification Technology*. 86, 2012, p. 49–54.